Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 543.31:502.521

На правах рукописи

БАКАЙКИНА НАДЕЖДА ВИКТОРОВНА

Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции

8D05301 – Химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
профессор, кандидат
химических наук,
Кенесов Б.Н.

Доктор химических наук,
Ульяновский Н.В.

Республика Казахстан
Алматы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	6
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
	ВВЕДЕНИЕ	9
1	**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**	15
1.1	Несимметричный диметилгидразин и продукты его трансформации	16
1.2	Токсичность и экологическое регулирование концентрации НДМГ и продуктов его трансформации	18
1.3	Методы ремедиации почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации	20
1.4	Имеющиеся методики определения НДМГ и продуктов его трансформации в почве и воде	20
1.4.1	Анализ воды	21
1.4.2	Анализ почвы	23
1.5	Система экологического контроля мест падений отделяющихся частей ракет-носителей	27
1.6	Определение продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции	28
1.6.1	Принцип твердофазной микроэкстракции	28
1.6.2	Преимущества ТФМЭ перед классическими методами экстракции	31
1.6.3	Особенности количественного определения летучих органических соединений в почве с использованием ТФМЭ	31
1.6.4	Способы контроля эффекта матрицы при количественном определении органических загрязнителей в почвах с использование ТФМЭ	34
1.7	Выводы из обзора литературы и постановка цели исследования	39
2	**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**	41
2.1	Материалы и реагенты	41
2.2	Оборудование и параметры	43
2.2.1	ГХ-МС	43
2.2.2	ГХ-МС/МС	46
2.2.3	Другое оборудование	49
2.3	Экспериментальные образцы	49
2.4	Методология выполнения экспериментов	49
2.4.1	Разработка методики одновременного определения *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида и 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта	51
2.4.1.1	Приготовление модельных образцов	51
2.4.1.2	Экстракция и анализ	52

2.4.2	Разработка методики полуколичественного определения летучих и среднелетучих продуктов трансформации НДМГ с использованием реальных загрязненных образцов и экстракции растворителем для построения калибровки	52
2.4.2.1	Приготовление модельных образцов	52
2.4.2.2	Экстракция и анализ	52
2.4.3	Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы совмещением калибровки методом добавок с внутренним стандартом	53
2.4.4	Апробация и сравнение двух подходов пробоподготовки (ПТФМЭ и ускоренная экстракция растворителем)	53
2.4.4.1	Ускоренная экстракция растворителем	53
2.4.4.2	ПТФМЭ	53
2.4.5	Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в воде и водных экстрактах из почвы методом внешнего стандарта	54
2.4.5.1	Приготовление модельных образцов	54
2.4.5.2	Оптимизация температуры экстракции	54
2.4.5.3	Оптимизация времени экстракции	54
2.4.5.4	Определение линейности, пределов обнаружения и определения разработанного подхода на основе ПТФМЭ-ГХ-МС	54
2.4.5.5	Понижение пределов обнаружения методики с использованием тандемной масс-спектрометрии с химической ионизацией	54
2.4.6	Влияние добавки щелочи ($Ba(OH)_2$) на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из почвы методом ПТФМЭ	55
2.4.6.1	Исследуемые образцы	55
2.4.6.2	Экстракция и анализ	55
2.4.7	Влияние температуры и времени ПТФМЭ на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из торфа	56
2.4.7.1	Анализ фоновых образцов торфяной почвы и сфагнума	56
2.4.7.2	Анализ торфяной почвы, загрязненной НДМГ и продуктами его трансформации	56
2.4.8	Изучение влияния исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в почвах	57
2.4.9	Изучение процесса трансформации НДМГ в торфяной почве	57
2.4.9.1	Исследуемые образцы	57
2.4.9.2	Экстракция и анализ	58
3	**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**	59
3.1	Разработка методики одновременного определения *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида и 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола с использованием внутреннего стандарта	59
3.1.1	Изучение матричного эффекта	60
3.1.2	Оптимизация параметров экстракции	61

3.1.3	Пределы обнаружения разработанной методики	63
3.1.4	Апробация разработанного подхода	64
3.1.5	Заключение по разделу	65
3.2	Разработка методики полуколичественного определения летучих и полулетучих продуктов трансформации НДМГ в почве	66
3.2.1	Корреляция отношений откликов ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ к МТА-*d3*	67
3.2.2	Заключение по разделу	72
3.3	Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием методов добавок и внутреннего стандарта	73
3.3.1	Применение режима мониторинга заданных реакций в тандемном масс-спектрометрическом детектировании продуктов трансформации НДМГ	73
3.3.2	Применение химической ионизации для последующего тандемного масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ	78
3.3.2.1	Выбор газа-реагента	78
3.3.2.2	Влияние давления газа-реагента на интенсивность сигнала	78
3.3.2.3	Влияние температуры источника ионов на соотношение сигнала к шуму	79
3.3.2.4	Влияние напряжения на источнике ионов на соотношение сигнала к шуму	80
3.3.3	Определение пределов обнаружения методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций после химической ионизации	81
3.3.4	Анализ торфяной почвы, загрязненной НДМГ, с использованием оптимизированных методов масс-спектрометрического детектирования	86
3.3.5	Влияние добавки $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на эффективность экстракции	86
3.3.6	Оптимизация времени уравновешивания	89
3.3.7	Применение разработанной методики и сравнение с методикой, основанной на ускоренной экстракции растворителем	91
3.3.8	Заключение по разделу	93
3.4	Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах воды и водных экстрактов из почвы	96
3.4.1	Оптимизация температуры экстракции	96
3.4.2	Оптимизация времени экстракции	96
3.4.3	Влияние параметров ПТФМЭ на правильность определения	97
3.4.4	Пределы обнаружения и определения, линейность и правильность	98
3.4.5	Повышение правильности метода и пределов обнаружения с использованием тандемной масс-спектрометрии с химической ионизацией	100

3.4.6	Применение разработанной методики для анализа реальных образцов	102
3.4.7	Заключение по разделу	102
3.5	Идентификация продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве с применением газовой хроматомасс-спектрометрии и твердофазной микроэкстракции	103
3.5.1	Влияние добавки $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на степень экстракции продуктов трансформации НДМГ из почвы методом ПТФМЭ	103
3.5.2	Идентификация летучих продуктов трансформации НДМГ в торфяных почвах методом ПТФМЭ-ГХ-МС	105
3.5.3	Оптимизация параметров ПТМФЭ для идентификации продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве	106
3.5.4	Влияние исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в почвах	107
3.5.5	Процесс трансформации НДМГ в торфяной почве	110
3.5.6	Заключение по разделу	116
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	120
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	132
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	133
	ПРИЛОЖЕНИЕ В	139
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г	140

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

При написании настоящей диссертации использованы следующие нормативные документы:

ГОСТ 7.32-2017. Межгосударственный стандарт. Отчет о научно-исследовательской работе. Дата введения 2018-07-01. Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 сентября 2017 г. N 103-П).

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. Дата введения 2004-07-01. Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 12 от 2 июля 2003 г.).

Приказ Министра науки и высшего образования Республики Казахстан от 20 июля 2022 года № 2 «Об утверждении государственных общеобязательных стандартов высшего и послевузовского образования». Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 27 июля 2022 года № 28916.

Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 2 августа 2022 года № ҚР ДСМ-70 «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах, на территориях промышленных организаций». Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 3 августа 2022 года № 29011.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

m/z	отношение массы к заряду (mass to charge ratio)
CAS No.	регистрационный номер CAS (CAS registry number, он же CAS number, CAS RN, CAS #) – уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Химической реферативной службы (Chemical Abstracts Service)
MRM	мониторинг множественных реакций (multiple reaction monitoring mode)
QSAR/QSTR	количественная связь структура – активность/токсичность (Quantitative Structure-Activity Relationship/Quantitative Structure-Toxicity Relationship (QSAR/QSTR)
Q1 SIM	мониторинг выбранных ионов (selected ion monitoring mode) на первом квадруполе
RT	время удерживания (retention time) анализируемого компонента на хроматограмме
S/N	отношение сигнала к шуму (signal-to-noise ratio)
SIM	мониторинг выбранных ионов (selected ion monitoring mode)
Вак-ПТФМЭ	вакуумная парофазная твердофазная микроэкстракция
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХ	газовая хроматография
ДМААН	диметиламиноацетонитрил
ДМГАА	диметилгидразон ацетальдегида
ДМГФА	диметилгидразон формальдегида
ДМТА	1,3-диметил-*1H*-1,2,4-триазол
ДМФА	*N,N*-диметилформамид
ЖХ	жидкостная хроматография
ИЭ	ионизация электронами
Кар/ПДМС	Карбоксен/полидиметилсилоксан
$ЛД_{50}$	летальная средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытуемой группы
ЛОС	летучие органические соединения
ЛС	легкий суглинок
МД	метод добавок
МС	масс-спектрометрия

МС/МС	тандемная масс-спектрометрия
МТА	1-метил-*1H*-1,2,4-триазол
МТА-*d3*	1-тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол
МФ	*N*-метилформамид
НДМА	*N*-нитрозодиметиламин
НДМГ	несимметричный диметилгидразин
ОСО	относительное стандартное отклонение
ПДК	предельно-допустимая концентрация
ПДМС/ДВБ	полидиметилсилоксан/дивенилбензол
ПКО	предел количественного определения, нижняя граница определяемой концентрации
ПО	предел обнаружения
ПП	песчаная почва
ПТФМЭ	парофазная твердофазная микроэкстракция
ПХИ (PCI)	химическая ионизация с образованием положительно заряженных ионов (positive chemical ionization)
США	Соединенные Штаты Америки
ТМТ	1,1’,4,4’-тетраметил-2-тетразен
$Т_{кип.}$	температура кипения
ТС	тяжелый суглинок
ТФМЭ	твердофазная микроэкстракция
УЭР	ускоренная экстракция растворителем
ФДМГ	1-формил-2,2-диметилгидразин

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена разработке методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в образцах воды и почвы с использованием твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детектированием.

Работа выполнена на кафедре аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов и в Центре физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби.

Актуальность темы исследования. Загрязнение окружающей среды высокотоксичным ракетным топливом на основе несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и продуктами его трансформации представляет опасность для населения и экологической системы территорий, расположенных вблизи мест запуска и падения отделяющихся частей тяжелых ракет-носителей, таких как «Протон», «Днепр», «Циклон». Взаимодействуя с окислителями, НДМГ трансформируется с образованием более 200 продуктов трансформации, часть которых являются токсичными и/или канцерогенными соединениями. Для минимизации рисков негативного воздействия ракетно-космической деятельности требуется проведение мониторинга экологического состояния объектов окружающей среды.

Имеющиеся методики одновременного определения основных продуктов трансформации НДМГ в почве основаны на экстракции растворителем с последующим анализом экстрактов методом газовой (ГХ) или жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим (МС), тандемным масс-спектрометрическим (МС/МС) или электрохимическим детектированием. Данные методики обеспечивают низкие пределы обнаружения и достаточную правильность, однако требуют сложной, времязатратной и дорогостоящей пробоподготовки.

Парофазная твердофазная микроэкстракция (ПТФМЭ) является простым и эффективным методом извлечения аналитов из образцов воды и почвы без использования токсичных органических растворителей. Однако, определение продуктов трансформации НДМГ и других аналогичных аналитов в сложных по составу образцах ограничено матричным эффектом, вызванным различной эффективностью экстракции аналитов из образцов различного состава. Матричный эффект может быть минимизирован за счет повышения эффективности экстракции и/или контроля с использованием многократной ТФМЭ, внутреннего стандарта и методом добавок.

Целью диссертационной работы является разработка простых, легко автоматизируемых и «зеленых» методик количественного и полуколичественного определения основных продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием парофазной твердофазной микроэкстракции.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи исследования:**

1) Изучение влияния матрицы на правильность определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием ПТФМЭ.

2) Изучение влияния параметров ПТФМЭ на правильность одновременного определения трех основных продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы – *N*-нитрозодиметиламина (НДМА), *N,N*-диметилформамида (ДМФА) и 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола (МТА) с использованием внутреннего стандарта (МТА-*d3*).

3) Построение корреляции между соотношением откликов продуктов трансформации НДМГ и внутреннего стандарта, полученным с использованием ПТФМЭ, и их концентрациями в образцах почв с мест падений отделяющихся частей ракет-носителей.

4) Разработка и апробация методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах воды и водных экстрактов из почвы с использованием ГХ-МС и ГХ-МС/МС.

5) Разработка и апробация методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС/МС.

В качестве **объекта исследования** выступало определение продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы и воды с использованием твердофазной микроэкстракции.

Предметом исследования была оптимизация параметров экстракции и калибровки для достижения приемлемой правильности (наблюдаемая степень извлечения в диапазоне 70-130% для количественного анализа, 30-300% для полуколичественного анализа) и повторяемости.

Методы исследования. Исследование проводилось с использованием научного метода: формулировались гипотезы, которые подвергались экспериментальной проверке. Для разработки методик были выбраны селективные и чувствительные хроматомасс-спектрометрические методы анализа: газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) и газовая хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС). Для подготовки проб к анализу выбрана парофазная твердофазная микроэкстракция (ПТФМЭ), объединяющая этапы экстракции, концентрирования и очистки, а также способная обеспечить низкую стоимость анализа объектов окружающей среды.

Для обеспечения **обоснованности и достоверности** получаемых результатов в ходе экспериментов использовали одну либо две независимые переменные, тогда как остальные важные параметры поддерживали постоянными. Эксперименты были выполнены в двух или трех параллелях с дальнейшим расчетом средних значений и стандартных отклонений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Наблюдаемая степень извлечения МТА, ДМФА и НДМА методом ПТФМЭ-ГХ-МС экстракционным покрытием 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) при 60°С в течение 15 мин с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* для песчаных и суглинистых почв с содержанием органического вещества <1% находится в диапазоне 91-117, 85-123 и 64-132%, соответственно.

2) Использование загрязненных образцов почв с мест падения ракет-носителей, проанализированных методом ГХ-МС после экстракции растворителем, в качестве калибровочных образцов с известной концентрацией для полуколичественного определения ДМААН, НДМА, МТА и 1,3-диметил-*1H*-1,2,4-триазола (ДМТА) в почве методом ПТФМЭ-ГХ-МС с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта обеспечивает наблюдаемую степень извлечения аналитов в диапазоне 52-267% при нижней границе концентраций 1-10 мг/кг.

3) Совмещение метода добавок и метода внутреннего стандарта (МТА-*d3*) улучшает правильность определения НДМА, ДМФА, метилформамида, формамида, 3-метилпиридина, 1-метил-*1H*-имидазола и 3-метил-*1H*-пиразола в песчаной и суглинистой почве с использованием ПТФМЭ, тогда как для остальных продуктов трансформации метод добавок обеспечивает лучшую правильность.

4) Оптимальные температура и время ПТФМЭ 9 основных летучих и полулетучих продуктов трансформации НДМГ (НДМА, ДМФА, МТА, пиразин, пиридин, 1-формил-2,2-диметилгидразин, 1-метил-*1H*-имидазола, 1-метил-*1H*-пиразол, *1H*-пиразол) покрытием 85 мкм Кар/ПДМС из образцов воды, обеспечивающие лучшее сочетание высокой интенсивности пиков с низкими относительными стандартными отклонениями: 50ºС и 60 мин, соответственно.

Основные результаты исследования:

1) Разработана методика одновременного определения МТА, ДМФА и НДМА в песчаных и суглинистых почвах с содержанием органического вещества < 1% методом ПТФМЭ-ГХ-МС. Показано, что использование МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта позволяет помимо МТА определить ДМФА и НДМА. ПТФМЭ при 60°С в течение 15 мин с использованием покрытия 85 мкм Кар/ПДМС для образцов песчаной и суглинистой почвы обеспечило наблюдаемую степень извлечения МТА, ДМФА и НДМА 91-117, 85-123 и 64-132%, соответственно. Достигнутые пределы обнаружения МТА, ДМФА и НДМА в почвах при оптимизированных параметрах составили 14, 12 и 1 мкг/кг, соответственно. Разработанная методика позволит проводить экспрессные и недорогие по себестоимости анализы.

2) Установлено, что отношения откликов диметиламиноацетонитрила, НДМА, ДМФА, МТА, 1,3-диметил-*1H*-1,2,4-триазола (ДМТА) и 1-формил-2,2-диметилгидразина (ФДМГ) к МТА-*d3,* найденные с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС, коррелируют с концентрациями аналитов в пробах почвы различной природы и влажности, найденными методом ГХ-МС после экстракции органическим растворителем. Время и температура ПТФМЭ не влияют на качество корреляционных прямых для НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ. Внесение избытка воды увеличивает разброс данных, однако позволяет уменшить матричный эффект при экстракции 1-метил-*1H*-пиразола и 1,5-диметил-*1H*-пиразола. Разработанный подход может быть рекомендован для полуколичественной оценки нестабильных продуктов трансформации и соединений, для которых стандарты недоступны; тем не менее, ПТФМЭ и экстракция растворителем должны быть оптимизированы для количественного определения всех аналитов.

3) Оптимизированные параметры химической ионизации молекул для последующего тандемного масс-спектрометрического детектирования основных 24

продуктов трансформации НДМГ (газ-реагент метан, давление газа-реагента 250 кПа, температура источника ионов 150ºС, энергия электронов 30 эВ) позволяет достигнуть инструментальных пределов обнаружения в диапазоне 1,1-48,6 пг (пределы обнаружения при ионизации электронами при стандартной энергии 70 эВ – 0,1-268 пг). Добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в почву не оказала значительный эффект на прирост интенсивностей экстракции основных продуктов трансформации НДМГ. Внесение избытка воды в образцы в целом оказала негативный эффект на отклики аналитов. Оптимальное минимальное рекомендуемое время уравновешивания образцов почвы после внесения стандартов изученных продуктов трансформации НДМГ – 5 ч при 40ºС. Совмещение метода добавок с методом внутреннего стандарта (с использованием МТА-*d3*) позволило достичь лучшей прецизионности и правильности определения НДМА, ДМФА, *N*-метилформамида, формамида, 3-метил-*1H*-пиразола и *1H*-пиразола. Для определения ФДМГ, 3,5-диметилпиразола, 2-этил-*1H*-имидазола, *1H*-имидазола, *1H*-1,2,4-триазола, пиразинов и пиридинов больше подходит калибровка методом добавок. Тем не менее, предложенная методика позволяет использовать оба подхода одновременно.

4) Разработана простая и автоматизированная методика чувствительного определения основных продуктов трансформации ракетного топлива на основе НДМГ в водных образцах с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС. Наилучшая прецизионность достигнута при температуре экстракции 50ºС и времени 60 мин. Наблюдаемая степень извлечения пиразина, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА, ДМФА, МТА и 1-метил-*1H*-имидазола из водных образцов варьировалась в диапазоне 75-125%. Предел обнаружения данных аналитов находится на уровне ниже мкг/л.

Теоретическая и практическая значимость диссертации.

В ходе исследования детально изучена проблема матричного эффекта и ее влияние на правильность методик, основанных на ПТФМЭ. Было показано, что для полярных соединений с меньшим сродством к экстракционному покрытию вариабельность эффективности экстракции теоретически может достигать двух порядков. Выбор подходящего внутреннего стандарта для количественной оценки с использованием ПТФМЭ является весьма сложной задачей из-за множества факторов и физико-химических свойств, влияющих на эффективность экстракции.

Новые разработанные методики могут быть рекомендованы для применения в мониторинге ракетно-космической деятельности в Казахстане, России, США, Китае и других странах, использующих НДМГ. Разработанные методики были успешно применены для анализа образцов почвы с места аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М», и снега, отобранного вблизи железнодорожной станции, расположенной на пути транспортировки ракетного топлива на космодром Байконур (Казахстан).

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнена в рамках проектов Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка и внедрение «зеленых» методик определения органических токсикантов в почвах» (3661/ГФ4, 2015-2017 гг.), «Разработка методик анализа,

материалов и оборудования для экономически-эффективного «зеленого» экологического мониторинга» (AP05133158, 2018-2020 гг.).

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде докладов на двух международных конференциях «Pacifichem-2015» (США, 2015 г.) и «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», (Краснодар, Россия, 2017 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано:

- две статьи и один обзор в международных журналах, индексируемых в базе Web of Science (указатель Science Citation Index Expanded) с импакт-факторами 1,4, 4,9 и 8,4, и в Scopus с процентилями по CiteScore 47, 89 и 96.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации:

1) Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // Talanta. – 2018. – Vol.184, P.332-337. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.047: исследование, методология, валидация (проверка), визуализация, написание первой версии, редактирование.

2) Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Zh.K. Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using SPME and GC-MS // Chromatographia. – 2017. – Vol. 80, Is. 6. – P. 931-940. http://doi.org/10.1007/s10337-017-3286-2: исследование, методология, валидация (проверка), визуализация, написание первой версии, редактирование.

3) Kenessov B., Koziel J., Bakaikina N.V., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction // Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 85B. – P. 111-122. http://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.007: исследование, визуализация, написание отдельных подразделов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждений, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 140 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 29 таблиц, четыре приложения, в списке цитируемой литературы 139 источников.

Благодарности.

Выражаю благодарность научным консультантам к.х.н., профессору Кенесову Булату Нурлановичу и д.х.н Ульяновскому Николаю Валерьевичу за ценные советы, внимательное руководство и неоценимую помощь в подготовке и написании диссертации.

Благодарю Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан за финансовую поддержку.

Эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета (г. Архангельск, Российская Федерация), а также лаборатории «Экология биосферы» Центра физико-

химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби.

Образцы почвы и снега для апробации методик предоставлены филиалом республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения «Инфракос» Аэрокосмического комитета Министерства цифрового развития, инновации и аэрокосмической промышленности Республики Казахстан в городе Алматы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – токсичное вещество первого класса опасности с канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, основной компонент ракетного топлива, используемого для запуска ракет-носителей «Протон», «Днепр», «Циклон», «Рокот», «Космос» (страны Содружества Независимых Государств), «Ариан» (страны Европейского союза), «Великий поход» (Китай) и «GSLV Mk.3» (Индия). Космодром «Байконур», наиболее активно используемый ракетно-космический комплекс, расположен в Кызылординской области Республики Казахстан. За время его деятельности было запущено более 2000 космических аппаратов, в основном тяжелых ракет-носителей, таких как «Протон» и «Днепр», а также малогабаритных «Союз-ФГ» [1–4]. Деятельность космодрома негативно отражается на экологической ситуации подверженных территорий [5–8].

Существенное экологическое воздействие космических запусков сосредоточено в специально отведенных зонах падения отработавших ступеней ракет-носителей. Отделяющиеся ступени, содержащие остаточное топливо [9–11], приземляются на обширных территориях (местах падения). Общая площадь земель, отведенных под посадочные площадки в Костанайской, Северо-Казахстанской, Карагандинской, Акмолинской, Павлодарской и Восточно-Казахстанской областях составляет 4,145 млн га [1,12]. Траектории полета ракет пролегают над крупными населенными пунктами Северного и Восточного Казахстана [13], что обуславливает потенциальную экологическую опасность. Регионы, подверженные влиянию космической деятельности Байконура, включают бассейны рек Нура, Ишим, Иртыш в Казахстане и Оби в Западной Сибири [7].

Наиболее масштабное загрязнение окружающей среды остатками ракетного топлива наблюдается при аварийных запусках космических аппаратов [7,14,15]. Ярким примером служит авария ракеты-носителя «Протон-М» в июле 2013 года, когда в результате взрыва на 33-й секунде полета значительное количество топлива было разбросано по местности в радиусе 2,5 км от стартовой площадки [16]. Концентрации обнаруженных в почве НДМГ и его высокотоксичного продукта трансформации, *N*-нитрозодиметиламина, превысили допустимые нормы в 8900 и 6100 раз, соответственно [7]. Аналогичная ситуация произошла в сентябре 2007 года, когда ракета-носитель «Протон-М» с более 250 тонн несгоревшего НДМГ, потерпела крушение спустя 129 секунд после старта [17].

Таким образом, значительные территории вблизи космодромов и вдоль траекторий трасс полетов ракет-носителей, использующих ракетное топливо на основе НДМГ, загрязнены или имеют риск загрязнения остатками токсичного ракетного топлива и его не менее опасными продуктами трансформации. В районах, прилегающих к районам падения ракет-носителей, наблюдается более высокий уровень заболеваемости органов пищеварения и центральной нервной системы [18,19].

Несмотря на активные разработки экологически чистых видов ракетного топлива и наметившуюся тенденцию к сокращению использования токсичных компонентов, таких как гидразин, проблема загрязнения окружающей среды при космических запусках остается актуальной. Соглашение между Казахстаном и Россией 2014 года о сокращении запусков ракеты-носителя «Протон» с космодрома Байконур и планы по развитию комплекса «Байтерек» свидетельствуют о стремлении к экологизации космической отрасли [20]. Однако, даже при полном переходе на безопасные виды топлива, необходимо учитывать долгосрочные экологические последствия предыдущих запусков. Исследования показывают, что компоненты ракетного топлива могут сохраняться в окружающей среде в течение длительного времени, до 30 лет и более, что требует разработки эффективных методов очистки загрязненных территорий.

1.1 Несимметричный диметилгидразин и продукты его трансформации

Несимметричный диметилгидразин (CAS No. 57-14-7, M_r 60,10 а.е.м., $T_{кип.}$ 62°C, давление насыщенных паров 22,3 кПа) – высокореактивное соединение с сильными восстановительными свойствами [21]. НДМГ способен принимать участие в различных химических реакциях, поэтому процессы его трансформации в реальных объектах, как правило, протекают по весьма сложным механизмам. При термическом разложении НДМГ образуются в основном низкомолекулярные продукты (аммиак, амины, метан, этан, этилен, азот и др.). При воздействии слабых окислителей образуются соединения с большей молекулярной массой, содержащие азот в связанном состоянии. На ход трансформации НДМГ оказывают влияние химический состав матрицы, микробиота и влажность почвы [22], концентрации переходных металлов [23,24], кислорода и других окислителей [25].

В работе Алимжановой М.Б. [26] выдвинуто предположение о многостадийном механизме трансформации НДМГ, включающем последовательные и параллельные реакции. Согласно предложенной автором схеме, на первой стадии процесса образуются низкомолекулярные промежуточные продукты, которые вступают во взаимодействие с неокисленными молекулами НДМГ. На заключительном этапе трансформации диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также триметиламин подвергаются дальнейшим превращениям в реакциях с низкомолекулярными промежуточными продуктами, приводя к образованию конечных продуктов: 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола (МТА), 1-формил-2,2-диметилгидразина (ФДМГ), 1-метил-*1H*-пиразола и диметиламиноацетонитрила (ДМААН).

Исследование Ульяновского Н.В. и соавторов [27], проведенное с применением масс-спектрометрии высокого разрешения, выявило сложный многостадийный механизм окисления НДМГ. Авторы обнаружили образование широкого спектра промежуточных продуктов с высокой молекулярной массой (до десяти атомов азота), характеризующихся низкой стабильностью. В ходе последующих превращений наблюдалось снижение средней молекулярной

массы образующихся соединений. На основании полученных данных авторы предположили, что ключевыми продуктами трансформации НДМГ в почвенных условиях являются гетероциклические соединения, содержащие азот: имины, пиперидины, пирролидины, дигидропиразолы, дигидроимидазолы, триазолы, аминотриазины и тетразины. Общее число продуктов трансформации НДМГ в почве, по оценкам авторов, может достигать 250 соединений. Следует отметить, что использованный метод анализа, несмотря на высокую разрешающую способность, не позволил установить точную структуру идентифицированных соединений, ограничиваясь определением их молекулярных формул.

В исследовании [28] с использованием ультразвуковой экстракции и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) в искусственно загрязненных сорбентах были идентифицированы многочисленные продукты трансформации НДМГ, включая диметилгидразон ацетальдегида (ДМГАА), *N*-нитрозодиметиламин (НДМА), ДМААН и другие азотсодержащие соединения.

Смоленков А.Д. и соавторы [29] с помощью жидкостной хроматомасс-спектрометрии (ЖХ-МС) определили в воде и почве 1-формил-2,2-диметилгидразин – ключевой продукт трансформации НДМГ. Анализ искусственно загрязненной почвенно-водной суспензии позволил идентифицировать широкий спектр продуктов трансформации, включая диметиламин, метилгидразин, триметилгидразин и другие азотсодержащие соединения [30].

Кенесов Б.Н. и др. применили статический парофазный анализ [31] и твердофазную микроэкстракцию из газовой фазы над образцом (ПТФМЭ) [8] в сочетании с ГХ-МС для обнаружения более 36 потенциальных продуктов трансформации НДМГ в почве. Авторы идентифицировали триазолы, имидазолы, пиразолы и другие соединения [8,31].

Анализ реальных образцов почвы с мест падения ракет-носителей подтвердил результаты лабораторных экспериментов [32]. Было установлено, что пиразолы, триазолы и НДМА являются наиболее распространенными продуктами трансформации НДМГ в почве.

В недавней работе Попов М.С. и др. [33] при анализе двух модельных образцов (суглинок, прошедший процедуру загрязнения НДМГ, а затем детоксикации согласно методу [34]; и суглинок, искусственно загрязненный целевыми продуктами трансформации НДМГ), и одного образца, отобранного с места падения первой ступени ракеты-носителя (космодром Байконур) методом прямой термодесорбции с последующим анализом на ГХ-МС идентифицировано 14 новых потенциальных продуктов трансформации НДМГ. Во всех трех образцах был обнаружен 1-метил-2-пирролидинон. В образце с места падения также обнаружен пропанамид. Превалирующая часть потенциальных продуктов трансформации НДМГ обнаружена в модельных образцах.

В обзорной работе Милюшкина И. и Карнаевой А. [35] собраны и систематизированы пути трансформации НДМГ, также авторами проведен анализ имеющихся данных о продуктах трансформации НДМГ. В обзоре указы 88 соединений, подтвержденных авторами в качестве продуктов трансформации НДМГ, включая 8 низкомолекулярных продуктов сгорания, продукты

различных окислительных реакций и соединения, найденные в различных объектах окружающей среды.

В научно-исследовательском центре «Ғарыш-Экология» проведены исследования устойчивости и реакционной способности разложения продуктов трансформации НДМГ методом молекулярного моделирования [19] на основе расчета значения химических потенциалов. Из всех рассчитанных химических потенциалов для продуктов трансформации самым наименьшим оказался химический потенциал МТА, далее 1,3-диметил-1,2,4-триазола (-4,8007) и НДМА (-4,75035). Данные продукты трансформации были обнаружены в образцах почвы, отобранных спустя 2-3 года после пролива ракетного топлива [32].

1.2 Токсичность и экологическое регулирование концентраций НДМГ и продуктов его трансформации

Несимметричный диметилгидразин является высокотоксичным соединением, обладающим канцерогенными [36,37] и мутагенными свойствами [38]. Наиболее токсичным продуктом трансформации НДМГ является *N*-нитрозодиметиламин (CAS No. 62-75-9), являющийся одним из самых опасных известных канцерогенов [39,40]. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет 0,01 мг/м^3, а для атмосферного воздуха населенных мест – 50 нг/м^3 [41]. При прямом попадании гептила в организм НДМА является главным продуктом окисления.

Диметилгидразон формальдегида (ДМГФА, CAS No. 2035-89-4) является промежуточным продуктом трансформации НДМГ в воде, из которого образуются МТА и 1-формил-2,2-диметилгидразин. Летальная средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытуемой группы ($ЛД_{50}$) для ДМГФА при его внутрибрюшинном способах введения составляет 239 мг/кг. Длительное введение ДМГФА приводит к сонливости (общее подавление состояния), изменению моторики, конвульсии [42]. Является химически нестабильным веществом [43].

Основной маркер загрязнения НДМГ – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол (МТА, CAS No. 6086-21-1) был обнаружен в 1991 году как продукт трансформации НДМГ в атмосфере воздуха, газовых средах и в объектах минерального происхождения [44,45], в 2004 г при исследовании продуктов трансформации НДМГ на модельных сорбентах, шунгите и глине [28,46]. МТА обладает существенно меньшей токсичностью, чем другие продукты трансформации. Так, для крыс при внутривенном, внутрибрюшинном и пероральном введении $ЛД_{50}$ составляет 510±23 (3 класс опасности – умеренно опасное вещество), 750±42 и 1015±59 мг/кг, соответственно. Однако, длительное введение МТА приводит к более выраженным сдвигам лимфо-гемодинамики, клеточного и белкового состава крови и лимфы и состояния клеточных мембран, лимфо-гемодинамики, клеточного и белкового состава крови и лимфы [47].

Исчерпывающая экспериментальная оценка токсичности многочисленных продуктов трансформации НДМГ затруднена ввиду их большого разнообразия и высокой стоимости соответствующих исследований. Согласно результатам

расчетов методом количественная связь структура – активность/токсичность (Quantitative Structure-Activity Relationship/Quantitative Structure-Toxicity Relationship, QSAR/QSTR), наиболее токсичными среди продуктов трансформации НДМГ являются соединения, содержащие гидразиновую группу, такие как *N*-нитрозодиметиламин, диметилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразен (ТМТ) [43,48]. Токсикологические свойства некоторых продуктов трансформации НДМГ представлены в таблице А1.

С целью обеспечения экологической безопасности при осуществлении ракетно-космической деятельности в Российской Федерации и Казахстане были установлены ПДК для НДМГ и его основных продуктов трансформации в почве, воде и атмосферном воздухе (таблицы 1 и 2) [41,49–52].

Таблица 1 – Установленные в Российской Федерации ПДК НДМГ и некоторых продуктов его трансформации в природных объектах [49–52]

Соединение	Класс опасности	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	ПДК в атмосферном воздухе, мг/м^3		ПДК в воде, мг/мл		ПДК в почве, мг/кг
			максимально-разовая	средне-суточная	Хоз.-быт.	Рыб. Хоз.	
Г	I	0,1	0,001	0,001	0,01	0,003	-
МГ	I	0,1	0,001	0,001	-	-	-
НДМГ	I	0,1	0,001	0,001	0,02	0,0005	0,1
ТМТ	III	3,0	0,005	0,005	0,1	-	-
НДМА	I	0,01	-	0,0001	0,01	-	-
Примечание: Г – гидразин, МГ – метилгидразин, НДМА – *N*-нитрозодиметиламин, НДМГ – несимметричный диметилгидразин, ПДК – предельно-допустимые концентрации, ТМТ – 1,1',4,4'-тетраметил-2-тетразен.							

Таблица 2 – Установленные в Казахстане ПДК НДМГ и некоторых продуктов его трансформации в природных объектах [41]

Соединение	CAS No.	Формула	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	ПДК в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м^3		ПДК в воде, мг/дм^3	ПДК в почве, мг/кг
				максимально-разовая	средне-суточная		
1	2	3	4	5	6	7	8
Г	302-02-2	H_2N_2	0,1	0,001	0,001	0,01	0,05
НДМГ	57-14-7	$C_2H_8N_2$	0,1	0,001	0,001	0,02	0,1
НДМА	62-75-9	$C_2H_6ON_2$	0,01	-	0,0001 0,00005*	0,01	0,01
ТМТ	6130-87-6	$C_4H_{12}N_4$	3,0	0,005	0,005	0,10	0,1
ДМА	124-40-3	C_2H_6N	1,0	0,005	0,0025	0,10	0,2

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
ДМФА	68-12-2	C_3H_7NO	-	0,03*	-	-	1,0
МТА	6086-21-1	$C_3H_5N_3$	-	-	-	-	10,0
ТМА	75-50-3	C_3H_9N	-	-	-	-	1,0
МГ	60-34-4	CH_3NHNH_2					0,05

Примечание: Г – гидразин, ДМА – диметиламин, ДМФА – *N,N*-диметилформамид, МГ – метилгидразин, МТА – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол, НДМА – *N*-нитрозодиметиламин, НДМГ – несимметричный диметилгидразин, ПДК – предельно-допустимые концентрации, ТМА – триметилами, ТМТ – 1,1’,4,4’-тетраметил-2-тетразен, CAS No. – регистрационный номер химического соединения (CAS registry number).
* ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских населенных пунктов.

1.3 Методы ремедиации почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации

В почве процессы массопереноса загрязнителей чрезвычайно замедленны, поэтому загрязнение ракетным топливом имеет локальный характер [32,53]. Однако, в зависимости от погодных условий продукты трансформации могут иметь высокий миграционный потенциал. Полярные продукты трансформации, обладающие большим сродством к воде, при повышенной влажности могут проникать вглубь почвенного горизонта до 1,5-2 м, достигая грунтовых вод [54]. Легколетучие продукты трансформации, имеющие низкую температуру кипения, могут мигрировать в атмосферный воздух из верхних слоев почв под воздействием ветра и солнечного тепла.

К наиболее распространенным методам ремедиации почв, загрязненных НДМГ, относятся термические, физико-химические и химические методы [55]. Однако, такие методы, как правило, не обеспечивают деконтаминацию наиболее стойких продуктов трансформации НДМГ. Кроме того, их применение может приводить к потере плодородия почв. Биологические методы, или биоремедиация, основаны на способности микроорганизмов разлагать органические загрязнители. Этот метод является наиболее перспективным с экологической точки зрения, так как позволяет снизить уровень загрязнения *in situ* и восстанавливать плодородие почвы [56]. Однако, биоремедиация может быть длительным процессом, особенно для трудноразлагаемых соединений.

1.4 Имеющиеся методики определения НДМГ и продуктов его трансформации в почве и воде

Идентификация и определение НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды представляет собой актуальную задачу в контексте оценки экологических последствий ракетно-космической деятельности. Методики анализа в экологических исследованиях позволяют количественно характеризовать уровень загрязнения различных компонентов окружающей среды (почвы, воды, воздуха) и оценивать связанные с этим экологические риски, идентифицировать источники загрязнения и изучать механизмы

миграции загрязняющих веществ в окружающей среде, исследовать процессы трансформации химических веществ под воздействием различных факторов среды и биотических компонентов экосистем, а также оценивать эффективность технологий очистки и детоксикации загрязненных территорий. При этом полученные в ходе экологических исследований данные являются основой для разработки и реализации мер по минимизации негативного антропогенного воздействия

Эффективный экологический мониторинг требует применения методик, обладающих высокой чувствительностью, правильностью и скоростью. Однако, высокая реакционная способность НДМГ и его некоторых продуктов трансформации существенно усложняет процесс их определения в объектах окружающей среды. Вода и почва являются основными средами, где происходит накопление НДМГ и его продуктов трансформации после выбросов. НДМГ легко растворяется в воде (растворимость в воде 1 г/мл при 25°C, десятичный логарифм константы распределения между октанолом и водой ($\log K_{ow}$) = -0,40), а также сорбируется почвой (десятичный логарифм константы распределения между органическим углеродом и водой ($\log K_{oc}$) = 4,574 л/кг). Однако, как описано в разделе 1.2, НДМГ является сильным восстановителем и активно вступает в реакцию с окислителями, образуя широкий круг продуктов трансформации, некоторые из которых более опасны для человека. В данном разделе представлены имеющиеся подходы к определению НДМГ и продуктов его трансформации в воде и почве, в которых происходит основное накопление загрязнителей.

1.4.1 Анализ воды

Стандартная методика определения НДМГ в почве и воде основана на ГХ-МС с предварительной дериватизацией *p*-нитробензальдегидом [57]. Предел обнаружения НДМГ в воде и почве составляет 0,2 мкг/л и 0,2 мкг/кг, соответственно.

В работе [58] предложен экспрессный способ определения НДМГ в воде, основанный на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) с предварительной дериватизацией ацетоном. ТФМЭ образующегося в результате дериватизации диметилгидразона ацетона проводили волокном на основе полидиметилсилоксана из газовой фазы над образцом в течение 2 мин с последующим анализом на ГХ-МС. Предел обнаружения НДМГ составил 0,02 мг/л.

Для определения 1,1’,4,4’-тетраметил-2-тетразена в воде [59] и почве [60] рекомендованы стандартные методики на основе ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. Необходимая пробоподготовка для анализа почвы основана на щелочной отгонке ТМТ с паром. Для анализа воды сложная пробоподготовка не требуется, достаточно фильтрование пробы. Детектирование выполняется на углеродном электроде при постоянном потенциале 1,3 В. Предел обнаружения ТМТ для образцов почв составляет 0,125 мг/кг, а для водных образцов – 0,05 мг/л.

Стандартная методика определения НДМА в воде [61], рекомендуемая агентством по охране окружающей среды США, основана на твердофазной

экстракции с последующим элюированием, концентрированием и анализом с использованием ГХ с возможностью ввода больших объемов образца и дальнейшим тандемным масс-спектрометрическим детектированием (МС/МС) в режиме химической ионизации с образованием отрицательно заряженных ионов. Предел обнаружения данной методики составляет 1 нг/л.

Методика прямого определения НДМА в воде [62], основанная на ВЭЖХ с дальнейшим фотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области (УФД) при длине волны 240 нм, обеспечивает предел обнаружения в воде 10 мкг/л.

В работе [63] представлена методика определения НДМА в воде, основанная на отгоне НДМА с паром с последующей экстракцией дихлорметаном и концентрированием в токе азота. Полученные экстракты анализировали на ГХ-МС. Достигнутый разработчиками предел обнаружения НДМА составил 2 мкг/л. Методика обеспечивает эффективность экстракции НДМА из образцов воды на уровне 84-94%. При использовании данной методики в работе [64] в образующуюся смесь дихлорметан-дистиллят дополнительно вносили NaCl и H_2SO_4 для повышения эффективности экстракции и правильности определения.

Использование ТФМЭ-ГХ-МС с химической ионизацией с образованием отрицательно заряженных молекул обеспечивает предел обнаружения НДМА на уровне 30 нг/л [65]. Для повышения селективности и чувствительности определения НДМА в водных образцах с высокой матрицей в работе [66] предложено использовать МС/МС с химической ионизацией метанолом с образованием положительно заряженных молекул. Достигнутый предел обнаружения НДМА составил 5 нг/л.

Разработанный подход на основе работы [65] оптимизирован для определения НДМА в воде, а также в водных экстрактах из почвы, загрязненных остаточным ракетным топливом на основе НДМГ [67]. Для минимизации возможных потерь аналитов и химических взаимодействий между продуктами трансформации в инжекторе ГХ температура десорбции была снижена до 200°С. ТФМЭ проводили покрытием на основе полидиметилсилоксана/дивинилбензола при 30°С в течение 10 мин.

Вакуумная ТФМЭ (Вак-ТФМЭ) с использованием клапанов Mininert и ГХ-МС позволила определить 8 основных продуктов трансформации НДМГ в воде (пиразин, 1-метил-*1H*-пиразин, 1-метил-*1H*-пиразол, НДМА, ДМФА, МТА, 1-метилимидазол, *1H*-пиразол) [68]. Вак-ТФМЭ проводили покрытием 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) из газовой фазы над образцом при 30°С в течение 30 мин. Наблюдаемая степень извлечения варьировалась в диапазоне 74-109%, а пределы обнаружения составили 0,5-100 нг/л.

Методика, основанная на ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ДМД) предложена для прямого определения НДМА, МТА, ФДМГ и ДМГФА в водных образцах [26]. Предел обнаружения варьировался в диапазоне 0,1-0,5 мг/л, а время хроматографического анализа составляло всего 2,5 мин. Данная методика была успешно применен для анализа водных экстрактов из почвы.

В работе [69] для анализа воды с места пролива ракетного топлива на основе НДМГ использовали экстракцию ацетонитрилом с последующим анализом методом ГХ-МС/МС. В образец воды вносили избыток NaCl, а затем ацетонитрил, в соотношении органического растворителя и воды 2:1. Установленная степень извлечения продуктов трансформации НДМГ (ФДМГ, ДМГФА, диметилгидразона ацетальдегида (ДМГАА), НДМА, МТА, ТМТ, ДМФА, ДМГФА) составила более 60%. Заявленные пределы обнаружения 8 продуктов трансформации НДМГ в экстрактах составляют менее 1 мкг/л. Авторы отмечают, что методика на основе ГХ-МС/МС открывает новые возможности для следового анализа загрязнителей при проведении экологического мониторинга.

1.4.2 Анализ почвы

Для определения суммарной концентрации НДМГ Смоленков А.Д. и др. [70] отметили, что необходимо перевести все активные продукты трансформации в исходный НДМГ, и установили, что наиболее эффективный перевод осуществляется при щелочной дистилляции. Однако, предлагаемые условия могут привести к различным физико-химическим процессам.

Аттестованная методика определения НДМА в почве [71] основана на щелочном отгоне НДМА с паром и дальнейшим анализом на ВЭЖХ-УФД. Предел обнаружения при условии ввода пробы объемом 100 мкл в почве составляет 0,02 мг/кг. Правильность результатов, полученных с использованием данной методики определения НДМА в почве, остается под вопросом, так как позже было установлено, что щелочной отгон сопровождается множеством химических реакций, приводящих к чрезмерному образованию НДМГ, а также, вероятно, НДМА [29].

На сегодняшний день существует множество подходов к определению МТА, основного маркера загрязнения НДМГ, в почвах. Наиболее распространенные способы основаны на газовой или жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования.

Для определения МТА в почве с использованием ГХ необходимо предварительное экстрагирование органическим растворителем либо экстракция полимерным покрытием из газовой фазы над образцом. Существуют различные подходы для экстрагирования растворителем: полярным органическим растворителем в аппарате Сокслета [72,73] или при воздействии ультразвука [28], ускоренная экстракция ацетонитрилом [74] или любым доступным органическим растворителем встряхиванием в виалах [75]. При необходимости полученный экстракт очищают и концентрируют. Методика на основе ТФМЭ также может быть использована для определения МТА в почвах при условии использования метода изотопного разбавления для контроля матричного эффекта [76]. Также доступны методики на основе ЖХ, требующие предварительную экстракцию водой [77], водным раствором аммиака [78], либо кислотным раствором [79].

Авторами работы [73] представлен способ одновременного определения ФДМГ и МТА в почве, основанный на ГХ-МС и экстракции в аппарате Сокслета. Авторы работы уделили пристальное внимание процессу приготовления

сертифицированных стандартных образцов – почв, с известной концентрацией аналитов, а также изучению эффективностей экстракции различными растворителями. В работе показано, что наиболее эффективный метод приготовления сертифицированных стандартных образцов – загрязнение почвы растворами МТА и ФДМГ в дихлорметане с последующим упариванием растворителя. Наиболее эффективная адсорбция МТА почвой происходит из раствора МТА в дихлорметане, тогда как при использовании других растворителей (воды или метанола) наблюдались потери аналита при упаривании, вероятно, за счет большего сродства к растворителю и близкой температуры кипения. Наиболее эффективным растворителем для ультразвуковой экстракции МТА и ФДМГ, установленным авторами, является метанол, обеспечивающий степень извлечения на уровне 58-72% в зависимости от типа почвы. При экстракции МТА из почвы массой (m = 2 г) метанолом (V = 80 мл) в аппарате Сокслета в течение 8 ч с последующим концентрированием упариванием степень извлечения аналита составила 95-105%. Рабочий диапазон концентраций методики находится в рамках 0,05-50 мг/кг.

В работе [75] предложено проводить экстракцию МТА из почвы двумя 5-мл порциями любого доступного полярного органического растворителя встряхиванием в течение 30 мин. Количественного определение основано на применении метода изотопного разбавления, в качестве внутреннего стандарта в котором выступал 1-тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол (МТА-*d3*). Главным преимуществом метода изотопного разбавления является высокая точность определения при минимальных временных затратах, так как метод не требует построения калибровочных прямых. Заявленный предел обнаружения МТА при экстракции ацетоном и анализе на ГХ-МС составил 2 мг/кг. Данная методика предназначена для экспрессного определения МТА в почвах на уровне, близком к ПДК.

В работе [76] разработан способ определения МТА в почвах с использованием парофазной твердофазной микроэкстракции и ГХ-МС. Авторами установлено, что для достижения наибольшей правильности необходимо уравновешивать пробу после введения изотопно-меченного внутреннего стандарта (МТА-*d3*) при температуре 60-80°С в течение 5-10 ч. Достигнутый предел обнаружения при использовании покрытия 85 мкм Кар/ПДМС в течение 15 мин при 80°С с последующим анализом методом ГХ-МС составил 0,5 мг/кг. Наблюдаемая степень извлечения находится в диапазоне 91-121%. Методика является простой, недорогой, легко автоматизируемой и экологичной, так как не требует применения органического растворителя.

Методики на основе жидкостной хроматографии наиболее просты в использовании для анализа водных образцов, но также подходят для анализа почв с использованием предварительной экстракции водой [77], слабощелочным водным раствором [78] или раствором кислоты [79]. При использовании ВЭЖХ для достижения приемлемой селективности и чувствительности требуется масс-спектрометрический детектор.

В работе [78] представлена методика, основанная на ионной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для

одновременного определения МТА, ФДМГ, диметилгуанидина и диметиламина. Оптимизированную экстракцию проводили с использованием метанола (для ФДМГ) и слабощелочного водного раствора (для других аналитов). Разделение выполняли на катионообменной колонке Nucleosil 5 SA (150 х 2 мм). Для последующего масс-спектрометрического детектирования использовали химическую ионизацию при атмосферном давлении, регистрируя положительно заряженные молекулярные ионы. Пределы количественного определения составили 10, 50, 50 и 250 мкг/л для ФДМГ, МТА, диметилгуанидина и диметиламина, соответственно.

В работе [79] описана методика определения НДМГ и его пяти основных продуктов трансформации (НДМА, метилгидразин, МТА, ТМТ, ДМФА и диметилгуанидин) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) с ионизацией электрораспылением с образованием положительных ионов с последующим мониторингом их множественных реакций. Экстракцию проводили 0,1 М раствором HCl в течение 1 суток при периодическом перемешивании без нагрева [30]. Разделение проводили на колонке Nucleosil 100-5 SA размером 125 х 4,6 мм и размером частиц 5 мкм с удерживающей фазой на основе катионной группы сульфоновой кислоты. Достигнутые пределы обнаружения НДМГ, метилгидразина и НДМА находятся в диапазоне 11-18 мкг/л (в экстракте), МТА, ТМТ, ДМФА и диметилгуанидина – в диапазоне 0,04-2 мкг/л (в экстракте).

В работе [74] представлен подход, основанный на ускоренной экстракции ацетонитрилом с последующим анализом экстрактов методом ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций. Метод позволяет эффективно экстрагировать продукты трансформации НДМГ даже из почв, обладающих сильными сорбирующими свойствами за короткий промежуток времени (30 мин) и расходуя небольшие объемы экстрагента (10 мл). Авторами установлено, что внесение в образец избытка гидроксида бария позволяет достичь высокой степень экстракции продуктов трансформации. Достигнутые пределы обнаружения НДМА, ФДМГ, ДМГАА, ТМТ, ДМФА и МТА находятся в диапазоне 2-6 мкг/кг, диметилгидразонов 2-фуральдегида и формальдегида – на уровне 15 мкг/кг.

В работе [33] применена термическая десорбция в сочетании с ГХ-МС/МС для определения 15 азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ в суглинистой почве. Для максимальной эффективности извлечения использована добавка гидрохлорида и гидроксида натрия и оптимизированные условия термодесорбции (200°С и 30 мин). Достигнуты пределы обнаружения 0,2-15 мкг/кг, а наблюдаемая степень извлечения при использовании калибровки по матрице и изотопно-меченного внутреннего стандарта (пиридин-*d5*) составила 80-100%.

Жакупбековой А. и др. [80] разработана методика определения 5 основных летучих продуктов трансформации НДМГ в песке методом Вак-ПТФМЭ-ГХ-МС. Достигнутый предел определения составил 0,12-12 мкг/кг. Внешняя

калибровка по матрице и вакуумная ПТФМЭ позволила достичь наблюдаемой степени извлечения в диапазоне 80-119%.

Таким образом, на сегодняшний день доступно большое количество методик определения НДМГ и продуктов его трансформации в образцах воды и почвы [55] (таблица 3). Аналитические подходы к одновременному определению широкого спектра аналитов становятся все более востребованными, поскольку они приводят к снижению количества анализов и стоимости экологического мониторинга. Современные методики одновременного определения основных продуктов трансформации НДМГ (> 2) обеспечивают низкие пределы обнаружения, однако требуют сложной и длительной пробоподготовки [72,73], или дополнительного и дорогостоящего оборудования для извлечения аналитов [33,74].

Таблица 3 – Список имеющихся подходов к определению НДМГ и основных продуктов его трансформации в почве и воде

Аналит(ы)	Матрица	Пробоподготовка	Метод анализа	Пределы обнаружения	Лит.
1	2	3	4	5	6
НДМА	Почва	Кислотная экстракция, щелочная отгонка	ВЭЖХ-УФД	0,02 мг/кг	[71]
НДМА	Вода	-	ВЭЖХ-УФД	0,01 мг/л	[62]
ТМТ	Почва	Кислотная экстракция, щелочная отгонка	ИХ-АМД	0,125 мг/кг	[59]
ТМТ	Вода	-	ИХ-АМД	0,05 мг/л	[59,60]
МТА	Почва	Экстракция ацетоном	ГХ-МС	0,005 мг/кг	[72]
МТА	Почва	Экстракция органическим растворителем	ГХ-МС	2 мг/кг	[75]
МТА	Почва	ПТФМЭ	ГХ-МС	0,5 мг/кг	[76]
Гидразин, НДМГ, НДМА	Почва	Экстракция смесью ацетона и уксусной кислоты	ГХ-АФД	0,005-0,016 мг/кг	[81]
Гидразины, НДМА, ТМТ	Почва, вода	Экстракция буфером	Ион-парная ЖХ-АМД	0,03-0,12 нг	[82]
ФДМГ, МТА	Почва	Экстракция 80 мл метанола 8 ч в аппарате Сокслета	ГХ-МС	0,05 мг/кг	[73]
ФДМГ, МТА, ДМГуан, ДМА	Почва, вода	Экстракция метанолом (ФДМГ) и слабощелочным водным раствором	ЖХ-МС	0,01-0,25 мг/л	[78]
Основные летучие ПТ НДМГ (8)	Почва	Ускоренная экстракция растворителем (30 мин 10 мл ацетонитрила) с добавкой $Ba(OH)_2$	ГХ-МС/МС	2-15 мкг/кг	[74]
НДМГ, основные ПТ НДМГ (6)	Почва	Экстракция 0,1 М HCl в течение 24 ч при периодическом перемешивании	ВЭЖХ-МС/МС	0,04-18 мкг/л	[79]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
Азотсодержащие ПТ НДМГ (15)	Почва	Термическая десорбция при 200°С в течение 30 мин напрямую в ГХ	ГХ-МС/МС	0,2-15 мкг/кг	[33]
Летучие ПТ НДМГ	Почва	Статичный парофазный анализ	ГХ-МС	н/д (скрининг)	[31]
Летучие ПТ НДМГ	Почва, вода	ПТФМЭ (60 мин при 40˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС	н/д (скрининг)	[8]
Основные летучие ПТ НДМГ (7)	Вода	Вак-ПТФМЭ (30 мин при 50˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС	0,0005-0,1 мкг/л	[68]
Основные летучие ПТ НДМГ (5)	Песок	Вак-ПТФМЭ (30 мин при 40˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС	0,12-12 мкг/кг	[80]
НДМА, ДМФА, МТА	Почва	ПТФМЭ (15 мин при 60˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС	1-14 мкг/кг	[83]*
Основные летучие ПТ НДМГ (22)	Почва	ПТФМЭ (60 мин при 40˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС/МС	-	[83]*
Основные летучие ПТ НДМГ (5)	Вода	ПТФМЭ (50 мин при 60˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС	0,005-0,3 мкг/л	[84]*
Основные летучие ПТ НДМГ (13)	Вода	ПТФМЭ (15 мин при 60˚С, 85 мкм Кар/ПДМС)	ГХ-МС/МС	0,01-3 мкг/л	[84]*

Примечание: АФД – азотно-фосфорный детектор; АМД – амперометрический детектор; APCI – химическая ионизация при атмосферном давлении; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; вак-ПТФМЭ – парофазная твердофазная микроэкстракция в вакууме; ГХ – газовая хроматография; ДМГАА – диметилгидразон ацетальдегида; ДМА – диметиламин; ДМГуан – диметилгуанидин; ДМГФА– диметигидразон формальдегида; ДМГФур – диметилгидразон 2-фуральдегида; ИХ – ионная хроматография; Кар – Карбоксен; МС – масс-спектрометрия; МС/МС – тандемная масс-спектрометрия; МТА – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол; НДМА – *N*-нитрозодиметиламин; НДМГ – несимметричный диметилгидразин; ПДМС – полидиметилсилоксан; ПТФМЭ – твердофазная микроэкстракция из газовой фазы над образцом; ТМТ – 1,1’,4,4’-тетраметил-2-тетразен; УФД – ультрафиолетовый детектор; ФДМГ - 1-формил-2,2-диметилгидразин.
* - данная работа.

1.5 Система экологического контроля мест падений отделяющихся частей ракет-носителей

В работе [85] была предложена система аналитического контроля объектов окружающей среды на участках разливов ракетного топлива на основе НДМГ с использованием газовой хроматографии. Система основана на идентификации летучих продуктов трансформации НДМГ с использованием методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС [8]. ТФМЭ обеспечивает высокую чувствительность к летучим продуктам трансформации благодаря их эффективному концентрированию покрытием на основе Кар/ПДМС. Согласно предложенной схеме [85], образцы воздуха, почвы и воды первоначально тестируются с использованием качественного анализа подходом на основе ПТФМЭ-ГХ/МС. Далее загрязненные образцы подвергаются количественному анализу с

использованием стандартных методик определения НДМА, ТМТ, ФДМГ и МТА. Другие продукты трансформации определяются полуколичественно с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС.

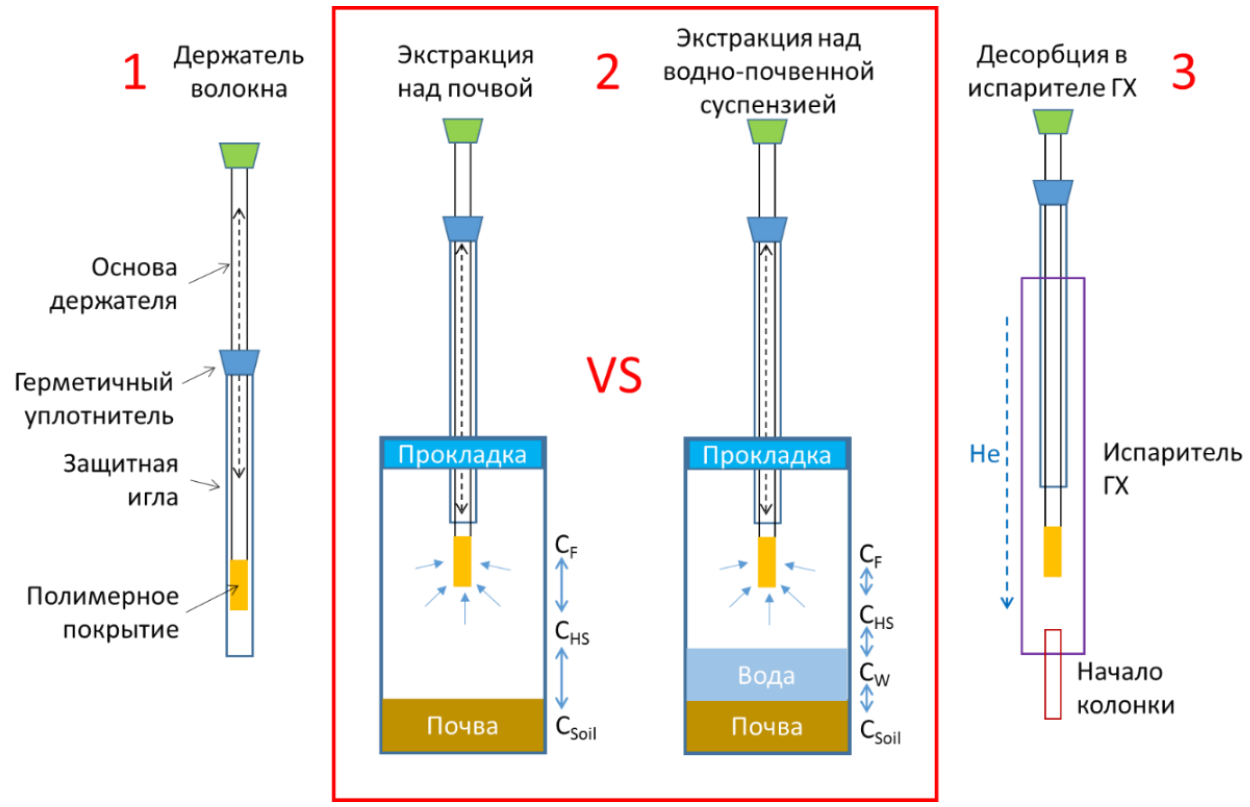
В обзоре [86] рассмотрены основные методы и подходы, применяемые для анализа следовых концентраций продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды с использованием газовой и жидкостной хроматографии. Авторами отмечено [86], что даже при использовании высокоселективных и чувствительных методов, таких как ГХ или ЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием или масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, для достижения аналитических целей необходимо концентрирование образцов не менее чем в 1000 раз. Для извлечения аналитов из почвы и воды и последующего анализа хроматографическими методами предложены: экстракция растворителем с последующим концентрированием экстракта, динамичный парофазный анализ и ТФМЭ. Динамичный парофазный анализ требует эффективного хроматографического разделения аналитов и применения высокоселективных методов детектирования, таких как ГХхГХ и МС/МС в режиме мониторинга селективных или множественных реакций. ПТФМЭ характеризуется простотой выполнения, возможностью автоматизации, универсальностью применения, отсутствием необходимости использования больших объемов органических растворителей и сочетанием этапов экстракции, очистки и концентрирования.

Таким образом, подход к определению основных продуктов трансформации НДМГ, основанный на ПТФМЭ, является перспективным, так как позволит проводить автоматизированный, недорогой и «зеленый» мониторинг территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности.

1.6 Определение продуктов трансформации НДМГ в почве с использованием твердофазной микроэкстракции

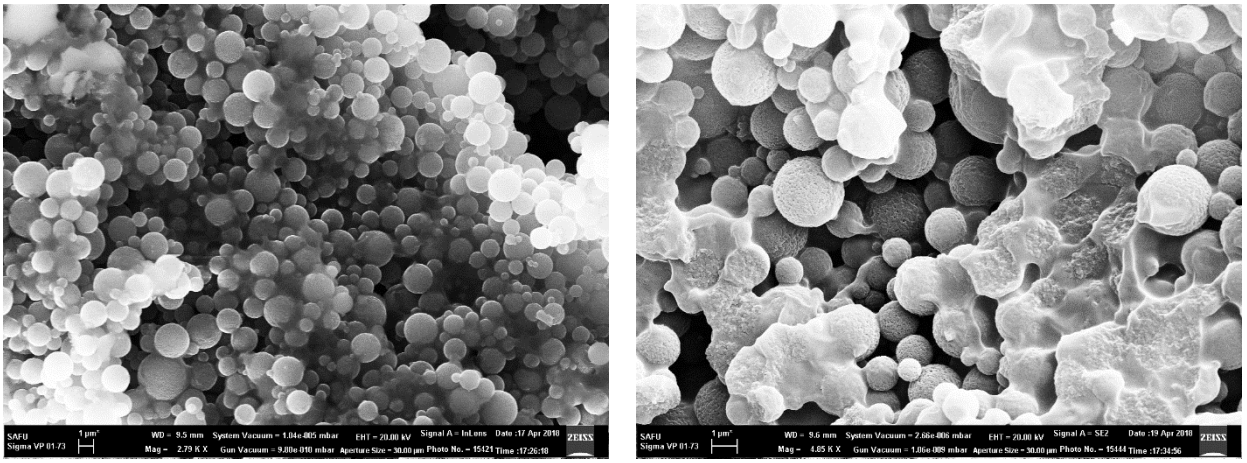
1.6.1 Принцип твердофазной микроэкстракции

Метод твердофазной микроэкстракции, разработанный в 1990 году группой ученых под руководством Януша Павлишина из университета Ватерлоо (Канада) [87], к настоящему времени зарекомендовал себя как эффективный, экономичный, высоко автоматизируемый и «зеленый» метод пробоподготовки, легко сочетающийся с наиболее популярным инструментарием [88,89]. Процесс ТФМЭ основан на сорбции аналитов напрямую из образца или через газовую фазу волокном (рисунок 1), представляющим собой металлическую или кварцевую иглу длиной около 1 см с нанесенным слоем адсорбирующей или абсорбирующей фазы (рисунок 2), селективно удерживающей интересующие компоненты анализируемой пробы, толщиной от 7 до 100 мкм. ТФМЭ позволяет соединить стадии экстракции, очистки и концентрирования в один этап.



Примечание: Этапы ТФМЭ: 1 – Держатель экстракционного волокна; 2 – экстракция; 3 – десорбция; C_F – концентрация аналита в волокне; C_{HS} – концентрация аналита в газовой фазе над образцом; C_{Soil} – концентрация аналита в почве; C_W – концентрация аналита в воде.

Рисунок 1 – Твердофазная микроэкстракция органических соединений из почвы [76]



(а) Карбоксен/полидиметилсилоксан (б) Полидиметилсилоксан/дивенилбензол

Рисунок 2 – Фотографии экстракционного покрытия на основе Кар/ПДМС (а) [90] и ПДМС/ДВБ (б) , полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа

На сегодняшний день коммерчески доступны шесть видов экстракционных покрытий (полидиметилсилоксан, ПДМС; Карбоксен, Кар; дивинилбензол, ДВБ; полиакрилат, ПА; Карбовакс, КВ;) в различных комбинациях, толщиной покрытий и материалом подложки. Для ПТФМЭ летучих продуктов трансформации НДМГ наиболее эффективны волокна с пористым покрытием на основе Кар/ПДМС и ПДМС/ДВБ [8].

Процесс твердофазной микроэкстракции включает два постоянных связанных между собой процесса: сорбция аналитов экстракционным покрытием и высвобождение анализируемых веществ (десорбция) из сорбционных центров. Через определенный период времени в системе устанавливается равновесие, которое описывается в соответствии с законом сохранения массы.

Константа распределения аналита между экстракционный покрытием и газовой фазой *(1)* определяется, как соотношение равновесных концентраций аналита в покрытии (C_f^∞) и в газовой фазе (C_h^∞), а константа распределения аналита между газовой фазой и исследуемым образцом (2) – равновесных концентраций аналита в газовой фазе (C_h^∞) и в анализируемом образце (C_s^∞) [91]:

$$K_{fh} = \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty} \tag{1}$$

$$K_{hs} = \frac{C_h^\infty}{C_s^\infty} \tag{2}$$

Массу аналита сорбированного волокном (n) после установления равновесия можно рассчитать по следующей формуле [91]:

$$n = \frac{K_{fh}K_{hs}V_f C_0 V_s}{K_{fh}K_{hs}V_f + K_{hs}V_h + V_s} \tag{3}$$

где: C_0 – исходная концентрация аналита в образце, V_s – объем образца, V_h – объем газовой фазы над образцом, V_f – объем экстракционного покрытия.

Помимо ТФМЭ из газовой фазы над образцом (ПТФМЭ) существуют еще один режим экстракции – прямой. В режиме прямой экстракции волокно с покрытием вводится в образец и аналиты переносятся непосредственно из матрицы образца к экстрагирующей фазе. Данный способ обычно более эффективен, однако значительно сокращает срок службы экстракционного покрытия и физически невозможен для образцов почвы. В режиме прямой экстракции константа равновесия между волокном и образцом (4) определяется, как соотношение концентраций аналита в покрытии (C_f^∞) и образце (C_s^∞) [91]:

$$K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty} \tag{4}$$

1.6.2 Преимущества ТФМЭ перед классическими методами экстракции

Преимущества ТФМЭ перед традиционными способами извлечения примесей довольно значительны – простота, экономичность, высокая скорость (время пробоподготовки меньше на 70%), минимальное количество используемого растворителя, возможность автоматизации.

Современные автосамплеры оснащены такими возможностями как поддержание определенной температуры проб, перемешивание, кондиционирование волокон ТФМЭ. Производители автосамплеров (Gerstel, CTC Analytics и др.) предоставляют возможность расширения выполняемых функций и операций (автоматическая смена волокон ТФМЭ, приготовлений смесей, разбавление растворов и т.п.), что дополнительно повышает эффективность и привлекательность методов на основе ТФМЭ.

На основе ТФМЭ разработаны методики определения пестицидов [92–95], гербицидов [96,97], полициклических ароматических углеводородов [98–100], фенольных соединений [101], тринитротолуола и продуктов его деградации [102], ароматических углеводородов [103,104] и множества других соединений в образцах воды и почвы.

1.6.3 Особенности количественного определения летучих органических соединений в почве с использованием ПТФМЭ

Несмотря на множество очевидных преимуществ метода ПТФМЭ, определение органических загрязнителей в почве затруднено влиянием матрицы [76,98,105,106] на эффективность экстракции аналитов и аналитический сигнал, которое приводит к ухудшению правильности.

Как было упомянуто выше, метод ПТФМЭ основан на уравновешивании [91]. Даже при постоянных условиях экстракции количество извлеченных аналитов будет зависеть от сродства аналита к матрице [94,107,108]. Все типы почв обладают различными физико-химическими свойствами и сродством к аналитам [109]. Эффективность ТФМЭ (5) напрямую зависит от следующих характеристик почвы [110]:

- концентрация органического углерода (гумус и частицы растений);
- механический состав:
  - размеры частиц;
  - пористость;
- влажность;
- pH;
- концентрация водорастворимых солей;
- активные функциональные группы на поверхности частиц почвы.

Эффективность экстракции (R, %) аналита из почвы может быть рассчитана по следующей формуле [91]:

$$R = \frac{K_{fh} \cdot K_{hs} \cdot V_f \cdot 100\%}{K_{fh} \cdot K_{hs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_h + V_s} \quad (5)$$

где R – эффективность экстракции, %; V_f – объем экстракционного покрытия, мл; V_s – объем образца почвы, мл; V_h – объем газовой фазы над образцом, мл; K_{fh} – константа распределения аналита между экстракционным покрытием и газовой фазой над образцом; K_{hs} – константа распределения аналита между газовой фазой и почвой.

Объем экстракционного покрытия Кар/ПДМС толщиной 85 мкм и длиной 1 см – $0{,}528 \cdot 10^{-3}$ мл [91]. Объем образца почвы рассчитывается делением массы образца почвы (г) на его насыпную плотность.

Матрица почвы состоит из различных фаз – твердая, жидкая, газообразная и живая. Процессы взаимодействия и обмена веществом в почве происходят непрерывно [111]. На скорость и глубину этих процессов оказывают влияние механический и минералогический состав, а также содержание влаги и органического вещества.

Почвы классифицируют в основном по двум методам. Метод Качинского классифицирует почвы по содержанию частиц физической глины и преобладание определенной фракции. Метод Аттерберга, международная классификация, делит почвы на основании относительного содержания фракций песка, пыли и глины. Тип почвы определяют по треугольнику Ферре.

Всемирная база почвенных ресурсов на сегодняшний день насчитывает 32 почвенные группы [112]. Поскольку климат играет важную роль в формировании почвы, грунты отличаются друг от друга в зависимости от климатической зоны.

Главные механические компоненты почвы – песок (диаметр от 0,02 до 2,00 мм), ил (диаметр менее 0,02 мм) и глина (диаметр менее 0,002 мм). Различные компоненты имеют неодинаковые физические и химические свойства.

Меньший диаметр частиц (менее 0,001 мм) подразумевает большую удельную поверхность и, как следствие, большую адсорбционную ёмкость, водопоглощение и ёмкость катионного обмена. Тонкодисперсная часть почв является основой поглощающего комплекса, которая определяет морфологический облик и важнейшие физико-химические свойства почв. Минералогический состав тонкодисперсной части почв в основном представлен вторичными минералами. К вторичным минералам относятся минералы простых солей (кальцит – $CaCO_3$, магнезит – $MgCO_3$, гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, галит – NaCl и др.) минералы гидроокисей и окисей (гидроокиси Si, Al, Mn, Fe), глинистые минералы. К тяжелым почвам, где преобладают фракции физической глины, относятся глинистые грунты (глины более 65%) и тяжелый суглинок (глины 50-65%).

Частицы с большим диаметром (более 0,001 мм) представлены преимущественно первичными минералами, наиболее распространёнными из которых являются кварц (SiO_2) и полевые шпаты. Данная часть почв характеризуется меньшей адсорбционной и влагоемкостью. Легкие почвы, в которых преобладает песок, плохо впитывают и удерживают влагу, адсорбируют меньшее количество веществ и имеют более рыхлую структуру. К легким почвам относятся супесчаные грунты (содержание глины 10-35%) и песчаные грунты (содержание глины до 10%).

В составе средних почв присутствуют достаточно крупные твердые почвенные частицы и пылевидные компоненты. Данный тип почв характеризуется оптимальным балансом физико-химических свойств. К средним почвам относятся средний и легкий суглинки с содержанием глины в пределах 35-50%.

Органическое вещество почв представляет собой гетерогенную смесь гумусовых веществ, растительных и животных остатков разной степени разложения с промежуточными продуктами данного процесса. По сравнению с неорганической частью почвы, ее органическое вещество обладает более высоким сродством к органическим загрязнителям, особенно к гидрофобным.

Преобладающая часть гумусовых веществ в почвах находится в форме органоминеральных соединений, наиболее активных компонентов почв. Органоминеральные соединения образуются путем сорбции гумусовых веществ на поверхности твердых частиц почвы. К ним относятся алюмо- и железогумусовые сорбционные комплексы, глино- и кремнегумусовые комплексы. При этом образуются пленки на поверхности твердых частиц.

Преобладание определенных органоминеральных соединений оказывает непосредственное влияние практически на все свойства почв. При этом количество и природа гумусовых веществ в разных почвах в зависимости от погодного режима и растительности территорий, а также гранулометрического состава неодинаковы.

На равнинной части Казахстана преобладает три основных типа почв, сменяющих друг друга с севера на юг, в горах типы почв сменяются от подножия к вершинам. На равнинах (86% территории) выделяются три типа почв: черноземы, каштановые, бурые и серо-бурые. В горных районах Казахстана почвенный покров меняется с высотой, внизу находятся подгорные равнины, где преобладают почвы, характерные для соответствующих высотных поясов равнин (черноземы, каштановые и др.). Затем начинаются горные склоны, где развиты горно-луговые, горно-лесные и другие почвы, зависящие от экспозиции склонов, увлажнения и растительности. И наконец, вершины гор, где преобладает каменистые почвы с ограниченным почвенным профилем.

Черноземы, характеризующиеся высоким содержанием органического вещества, распространены в самой северной части Казахстана. Территория, занимаемая данным типом почв, составляет 9,5% всей территории Республики.

Каштановые почвы (суглинки, разнородные смеси глины и песка) расположены южнее черноземных. Занимают 34% территории республики. Темно-каштановые и каштановые почвы содержат 3-5% гумуса, светло-каштановые почвы полупустыни отличаются небольшим содержанием гумуса - 2-3%.

Бурые и серо-бурые почвы охватывают южную часть Казахстана и занимают 44% территории. Содержание гумуса в этих почвах 1-2%.

Практически все типы почв попадают под траекторию трасс полетов ракет-носителей. Методики определения НДМГ и продуктов его трансформации в почвах должны обеспечивать приемлемую правильность и чувствительность для

всех типов почв, вне зависимости от их химического и гранулометрического состава.

На эффективность экстракции и скорость достижения равновесия значительное влияние оказывает механический состав почвы [113]. Чем больше глинистой фракции в почве, тем выше ее сорбционная емкость и с тем большей силой она удерживает поглощенные вещества. Также органическое вещество почв характеризуется существенно более высоким сродством к органическим загрязнителям. С увеличением концентрации органического вещества K_{hs} и степень извлечения аналита будут снижаться [105,108].

Влияние матрицы на эффективность ПТФМЭ определяется физико-химическими свойствами определяемого аналита. К ключевым характеристикам, влияющим на степень взаимодействия аналита с матрицей и экстракционным покрытием, относятся полярность, летучесть и константы кислотности/основности. Увеличение влажности почвенной матрицы оказывает неоднозначное влияние на процесс экстракции [8,76]. С одной стороны, повышенная влажность способствует увеличению эффективности экстракции гидрофобных соединений за счет их вытеснения водой из почв и большему сродству к экстракционным покрытиям. С другой стороны, влажная почва обладает способностью к более сильному связыванию полярных аналитов, что может снизить эффективность их экстракции. Таким образом, матричный эффект вносит значительную неопределенность в оценку эффективности ПТФМЭ органических соединений из почвенных образцов.

1.6.4 Способы контроля матричного эффекта при определении органических загрязнителей в почвах с использование ПТФМЭ

Для минимизации и контроля матричного эффекта учеными предложен ряд методов, основанных на добавлении избытка воды, предварительной экстракции органическим растворителем и полной экстракции холодным волокном.

Главные подходы к контролю и минимизации матричного эффекта при определении летучих органических соединений (ЛОС) в почве и донных отложениях можно разделить по принципу действия на: а) подходы, основанные на контроле матричного эффекта; б) подходы, основанные на минимизации матричного эффекта. В первую группу входят различные виды калибровок (калибровка на образцах со схожей матрицей, по внутреннему стандарту и методом добавок), а также многократная ПТФМЭ, основанная на многократном анализе одного образца. Во вторую группу входят различные модификации ТФМЭ, направленные на повышение эффективности экстракции (ПТФМЭ холодным волокном, вакуумная ПТФМЭ [114]), предварительная экстракция растворителем и дериватизация.

Каждый из предлагаемых подходов к контролю и минимизации матричного эффекта имеет свои преимущества и недостатки (таблица 4). Для определения продуктов трансформации НДМГ необходим простой, быстрый и недорогой высоко автоматизируемый подход, не требующий дополнительных материалов или оборудования.

Матричный эффект может быть минимизирован внесением избытка воды в почвенный образец перед экстракцией [8,115]. Для ускорения диффузии аналитов между образцом и экстракционным покрытием при ТФМЭ из газовой фазы над почво-водной суспензией применяют перемешивание [116], ультразвуковое [117,118] или микроволновое воздействие [119–121]. Однако, большинство известных продуктов трансформации НДМГ имеют полярный характер, и, как было доказано ранее, внесение избытка воды приводит к снижению степени извлечения [8,76].

Классический метод калибровки по внешнему стандарту может быть использован только в случае полного извлечения аналитов из образца [122]. Однако, данный подход подходит только для сильно гидрофобных аналитов, к тому же требует длительной экстракции. Для ускорения процесса экстракции и снижения времени уравновешивания была предложена вакуумная ПТФМЭ [123–125] однако данный подход не имеет возможности полной автоматизации. Другая модификация, ПТФМЭ холодным волокном также увеличивает эффективность экстракции и правильность анализа, однако требует применения дополнительного оборудования, которое коммерчески недоступно [126].

Также калибровка по внешнему стандарту может быть использована для подходов, включающих предварительную экстракцию растворителем. В силу низкой химической стабильности экстракционных покрытий, полученный экстракт обычно упаривают, а сухой остаток перерастворяют в воде, иногда с добавлением соли. ТФМЭ в зависимости от свойств аналитов может быть проведена напрямую из разбавленного экстракта или через газовую фазу над образцом. Ультразвуковое и микроволновое воздействие ускоряет процесс извлечения аналитов и позволяет снизить необходимые объемы растворителя. Внесение ионной жидкости и мицеллярного раствора успешно повысили эффективность перехода полиароматических углеводородов (гидрофобные, летучие) из почвы в воду. Однако, для некоторых аналитов все равно требуется контроль матричного эффекта. Так, при определении триметилолова в донных отложениях метод внутреннего стандарта был совмещен с методом добавок для достижения наибольшей правильности анализа [127].

Многократная ТФМЭ, в отличии от метода добавок, не требует уравновешивания внесенных стандартов в почвенные образцы. Однако, данный подход достаточно времязатратный, так как требует, как минимум четыре последовательных экстракции на один образец. Подход был успешно использован для определения бензола, этилбензола, толуола, ксилола [103] и пестицидов [128] в почве, тем не менее многократная ТФМЭ не подходит для экстракции полярных аналитов из-за невысокой эффективности их экстракции.

Подход на основе ПТФМЭ и калибровки методом добавок требует тщательного усреднения и уравновешения после внесения стандартов, что удлиняет время необходимое на анализ. С другой стороны, метод добавок обеспечивает большую правильность анализа, так как калибровочная зависимость строится для каждого анализируемого образца. Метод добавок подходит для определения аналитов с малой эффективностью экстракции или определения следовых концентраций.

Таблица 4 – Преимущества и недостатки основных подходов к определению органических загрязнителей в почве и донных отложениях с использованием ПТФМЭ [110]

Подход к определению		Преимущества	Недостатки
Контроль матричного эффекта	Минимизация эффекта матрицы		
Калибровка на образце со схожей матрицей (matrix-matched) по внешнему стандарту	-	1) Простота	2) Работает только при высокой эффективности экстракции
Калибровка по внутреннему стандарту	-	1) Высокоэффективен при контроле матрицы 2) Высокая прецизионность и правильность определения 3) Простота в использовании 4) Контроль изменения чувствительности прибора и др. факторов 5) Калибровка работает длительное время	1) Длительное уравновешивание введенного внутреннего стандарта в почве 2) Концентрация внутреннего стандарта должна быть одинаковой с концентрацией аналита 3) Сложность выбора подходящего внутреннего стандарта 4) Дороговизна изотопно-меченых стандартов 5) Различные пределы обнаружения
Калибровка методом добавок	-	1) Самый эффективный контроль матрицы	1) Времязатратный 2) Диапазон добавок должен быть близок к определяемой концентрации аналита 3) Длительное уравновешивание введенного внутреннего стандарта в почве 4) Паралельные образцы почвы должны быть тщательно усреднены 5) Не подходит к определению нестабильных аналитов
Многократная ТФМЭ с калибровкой по внешнему стандарту	-	1) Экстракция из одной виалы с образцом 2) Не требует приготовление калибровочных образцов почвы	1) Требует высокой эффективности экстракции (>5%) 2) Времязатратный

Продолжение таблицы на 37 с.

		3) Простая калибровка прямым вводом стандартных растворов 4) Возможность автоматизации	
Калибровка на образце со схожей матрицей (matrix-matched) по внешнему стандарту	ТФМЭ холодным волокном	1) Выше эффективность экстракции, меньше матричный эффект 2) Высокие прецизионность и правильность	1) Требует дополнительное коммерчески недоступное оборудование 2) Сложность в автоматизации 3) Конденсация паров воды на покрытии и игле
Калибровка по внешнему или внутреннему стандарту	Предварительная экстракция растворителем	1) Выше эффективность экстракции, ниже эффект матрицы 2) Высокие прецизионность и правильность	1) Дополнительные этапы экстракции и выпаривания 2) Потеря летучих аналитов в процессе выпаривания растворителя
Калибровка по внешнему или внутреннему стандарту	Дериватизация	1) Возможность полной экстракции 2) Идеален для нестабильных соединений	1) Дополнительные этапы (насыщение покрытия волокна дериватизационным реагентом) 2) Трансформация аналитов в процессе перехода с образца на волокно

Для компенсации матричного эффекта при определении о-, м-, п-ксилолов, хлорбензола, 1,2-, 1,3- и 1,4-хлорбензолов [107] использовали калибровку методом добавок с внесением избытка воды. Уравновешивание вносимых аналитов достигалось встряхиванием в течение 30 мин и дальнейшим хранением в течение суток. Авторы работы указывают на невозможность применения предлагаемого метода для анализа среднелетучих органических загрязнителей, что связано с медленной кинетикой распределения аналитов при комнатной температуре.

ПТФМЭ органических загрязнителей из почвы с использованием внутреннего стандарта обеспечивает высокую скорость, автоматизацию, правильность, в особенности при использовании изотопно-меченых внутренних стандартов. Для повышения правильности анализа необходимо уравновешивание внесенных внутренних стандартов в почвенных образцах [73]. Ускорить процесс уравновешивания можно выдержкой образцов при высокой температуре и внесением избытка воды.

Главной сложностью при использовании методов внутреннего стандарта и добавок является длительное уравновешивание вводимых стандартов в

анализируемом почвенном образце. После ввода стандарта в почву его молекулы будут адсорбированы на определенных частицах. В результате тщательного встряхивания образца данные частицы должны равномерно распределиться по объему пробы. Однако, для влажных почв со сложной структурой встряхивание приводит к укрупнению комков, усложняя процесс уравновешивания. Добавление избытка воды частично упрощает данную задачу, однако приводит к снижению чувствительности определения полярных соединений. После внесения стандарта уравновешивание будет достигаться также за счет процессов диффузии в почве.

В работе [73] предложено вводить МТА, растворенный в большом объеме дихлорметана, в почву с последующим выпариванием растворителя. Данный метод можно применить при введении изотопномеченного внутреннего стандарта для быстрого уравновешивания МТА и МТА-*d3* между собой по объему почвы, однако требует использования значительных объемов токсичного органического растворителя и временных затрат.

В работе [108] детально изучен матричный эффект при определении ЛОС в почвах и других твердых матрицах. Показано, что матрица оказывает очень большое влияние на эффективность твердофазной микроэкстракции ЛОС из почвы. Согласно представленным данным, метод внутреннего стандарта не позволяет в полной мере контролировать матричный эффект без тщательного уравновешивания (авторы выдерживали образцы при 20ºС в течение 1 ч после введения внутреннего стандарта).

В работе [73] предложен метод определения фенола и 3-хлорфенола в почве с использованием 2-бромфенола в качестве внутреннего стандарта. Для компенсации влияния влажности авторы вносили избыток воды и экстрагировали аналиты напрямую из водной фазы. Параметры внесения внутреннего стандарта не описаны.

В работе [98] описан метод количественного определения 16 приоритетных ПАУ в почвах. Перед анализом в образцы вносили внутренний стандарт, содержащий 3 изотопно-меченых полициклических ароматических углеводородов, с последующим встряхиванием в течение 2 ч и хранением в течение 24 ч в темной комнате. Затем экстрагировали аналиты из почвы смесью гексан/дихлорметан при воздействии ультразвука с последующим центрифугированием и упариванием растворителей, после чего в образец вносили воду и экстрагировали аналиты напрямую из раствора.

Калибровка по внутреннему стандарту является оптимальной для разработки методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почв с использованием ПТФМЭ. Данный подход позволяет эффективно контролировать матричный эффект без увеличения стоимости и сложности пробоподготовки, что позволит проводить эффективные лабораторные и полевые анализы для экологического мониторинга мест падений за счет своей простоты, экспрессности и возможности автоматизации. Для ускорения процесса уравновешивания можно использовать более высокую температуру и добавление воды. При анализе большого количества проб на месте отбора этап уравновешивания не оказывает существенного влияния на общее время анализа.

Все процедуры, применяемые в данном методе (внесение внутреннего стандарта, уравновешивание почвы и экстракция), могут быть полностью автоматизированы с помощью коммерческих автосамплеров. Калибровку можно выполнить в лаборатории перед выездом на место, ее повторение не требуется, поскольку метод контролирует не только матричный эффект, но и все другие переменные, влияющие на аналитический сигнал. Это значительно экономит время и увеличивает производительность прибора. Для одновременного количественного определения нескольких анализируемых веществ может использоваться несколько внутренних стандартов.

1.7 Выводы из обзора литературы и постановка цели исследования

Несмотря на большое количество описанных в литературе аналитических подходов к определению НДМГ и продуктов его трансформации, они имеют ряд важных недостатков, ограничивающих широкое применение в экологическом мониторинге. Они сложны, трудоемки, времязатратны и (или) требуют применения токсичных органических растворителей. Твердофазная микроэкстракция из газовой фазы над образцом представляет собой возможную альтернативу, которая может быть полностью автоматизирована и даже применена в полевых условиях для анализа непосредственно на месте отбора. В настоящее время это наиболее экономически выгодный метод отбора и подготовки проб окружающей среды. ПТФМЭ была успешно применена для скрининга продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы и в сочетании с ГХ-МС позволила идентифицировать многие ранее неизвестные продукты трансформации. В сравнении с подходами, основанными на экстракции растворителем, ПТФМЭ обеспечивает более низкие пределы обнаружения для летучих аналитов без необходимости дополнительного этапа концентрирования.

Точное определение полярных продуктов трансформации НДМГ с использованием ПТФМЭ ограничено матричным эффектом. Существует несколько подходов, используемых для определения органических загрязнителей в образцах почвы с использованием ПТФМЭ, но большинство из них делают пробоподготовку еще более сложной, чем традиционные методы. Ряд пробелов в знаниях о ПТФМЭ ограничивают разработку простых и точных методик анализа твердых и других сложных образцов. Самый простой подход к контролю матричного эффекта основан на методе изотопного разбавления, который требует дорогостоящих изотопно-меченых стандартов. В литературе описана методика определения 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС и дейтерированного аналита в качестве внутреннего стандарта, которая позволила обеспечить правильность определения с наблюдаемой степенью извлечения от 90 до 120%. В определении нуждаются более 50 продуктов трансформации НДМГ, для каждого из которых необходима покупка или синтез изотопно-меченого стандарта. Также можно обойтись калибровкой методом добавок для определения химически стабильных аналитов с помощью доступных в лаборатории стандартов. Использование калибровки методом внутреннего стандарта осложняется выбором надлежащего внутреннего стандарта, обладающего схожими физико-химическими свойствами с аналитом.

На сегодняшний день в литературе недостаточно информации об определении большинства продуктов трансформации НДМГ с использованием ПТФМЭ.

Целью данного исследования была разработка простых и быстрых методик определения продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции.

Для заполнения пробелов в знаниях и достижения цели исследования были сформулированы следующие гипотезы:

– МТА-*d3* может быть использован в качестве внутреннего стандарта для количественного определения других продуктов трансформации, имеющих близкие физико-химические свойства (температуру кипения, полярность);

– продукты трансформации НДМГ могут быть определены полуколичественно с использованием калибровочных графиков, полученных путем анализа органических экстрактов из различных почв, загрязненных НДМГ;

– калибровка по внешним стандартам обеспечивает правильность определения продуктов трансформации НДМГ в воде и водных экстрактах из почв с наблюдаемой степенью извлечения в диапазоне 70-130%;

– сочетание методов внутреннего стандарта (с использованием МТА-*d3*) и добавок улучшает правильность определения продуктов трансформации НДМГ по сравнению с методом добавок.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) Изучение влияния матрицы на правильность определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием ПТФМЭ.

2) Изучение влияния параметров ПТФМЭ на правильность одновременного определения трех основных продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы – НДМА, ДМФА и МТА с использованием внутреннего стандарта (МТА-*d3*);

3) Построение корреляции между соотношением откликов продуктов трансформации НДМГ и внутреннего стандарта, полученным с использованием ПТФМЭ, и их концентрациями в образцах почв с мест падений отделяющихся частей ракет-носителей;

4) Разработка и апробация методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах воды и водных экстрактов из почвы с использованием ГХ-МС и ГХ-МС/МС;

5) Разработка и апробация методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС/МС.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реагенты

В таблице 5 представлен список целевых продуктов трансформации НДМГ и их основные физико-химические свойства и производители. НДМГ использовали чистотой ≥99,5% (Aldrich, США). Изотопно-меченый внутренний стандарт МТА-*d3* (чистота >98,3%) получен от Института химических наук им. А.Б. Бектурова, сотрудники которого синтезировали его с использованием методов, описанных в работах [129,130], и йодметана-*d3* (Sigma-Aldrich, США). Чистоту вещества определяли методом ГХ-МС (рисунок 3).

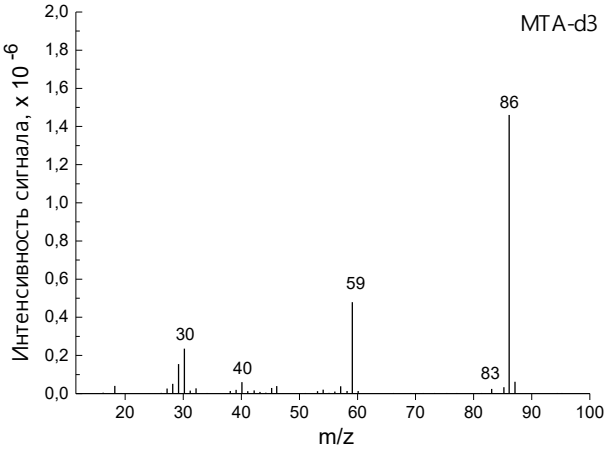


Рисунок 3 – Масс-спектр использованного для разработки методики МТА-*d3,* полученный ионизацией электронами при стандартной энергии (70 эВ)

Метанол и ацетонитрил класса ВЭЖХ (AppliChem, Германия) использовали в качестве органических растворителей. Добавки в виде $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (NevaReactiv, Россия) и BaO (NevaReactiv, Россия) предварительно выдерживали при 70ºС в течение 5 ч в вакууме.

Для ТФМЭ использовали экстракционное покрытие на основе Карбоксена и полидиметилсилоксана (Кар/ПДМС, Supelco, США) толщиной 85 мкм. Экстракционное покрытие перед использованием кондиционировали при 250°С в течение 2 ч. Эксперименты по ТФМЭ проводились с использованием прозрачных виал объемом 20 мл с обжимными (НТА, Италия) и закручивающимся (Agilent, США) крышками с прокладками из политетрафторэтилена/силикона (Sun Sri, США), предварительно кондиционированных при 150°С в течение 2 ч.

Загрязнение почвы НДМГ и экстрагирование метанолом осуществляли с использованием прозрачных виал (НТА, Италия) с закручивающимся крышками и прокладками из политетрафторэтилена/силикона (Sun Sri, США), предварительно кондиционированными при 150°С в течение 2 ч. Анализ всех экстрактов проводились с использованием виал из темного стекла объемом 2 мл с закручивающимися крышками и прокладками из политетрафторэтилена/каучука (Agilent, США).

Молекулярные сита 4Å (NaA) с диаметром гранул и пор 3,2±0,3 мм и 0,4 нм («РЕАЛ СОРБ», Ярославль, Россия), соответственно, предварительно активировали в муфельной печи при 500°С в течение 5 ч.

Таблица 5 – Список изученных продуктов трансформации НДМГ и их основные физико-химические свойства

Соединение (чистота (%), происхождение)	CAS No.	M_r, а.е.м.	$T_{кип.}$, °С	log K_{ow}	**pK_a
1	2	3	4	5	6
Пиридин (≥99,5%, Aldrich, США)	110-86-1	79,1	115	0,65	5,23
Пиразин (≥99,5%, Aldrich, США)	290-37-9	80,1	115	-0,26	0,92
Диметиламиноацетонитрил (≥98,0%, Sigma Aldrich, США)	926-64-7	84,1	137	-0,44*	5,24
1-Метил-*1H*-пиразол (≥98,0%, Meryer, Китай)	930-36-9	82,1	127	0,23	2,25
N-Нитрозодиметиламин (≥99,5%, Supelco, США)	62-75-9	74,1	154	-0,57	-3,63
N,N-Диметилформамид (≥99,8%, Lab-Scan, Польша)	68-12-2	73,1	153	-1,01	-0,44
1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол (98,0%, Fluorochem)	6086-21-1	83,1	178	-0,21*	3,30
N-Метилформамид (≥99,5%, Meryer, Китай)	123-39-7	59,1	199	-0,97	16,48
1-Формил-2,2-диметилгидразин (≥99,5%, ЦКП НО «Арктика», Россия)	3298-49-5	88,1	75	-1,70*	13,65
1-Метил-*1H*-имидазол (≥99,5%, Meryer, Китай)	616-47-7	82,1	196	-0,06	7,01
Формамид (≥99,5%, Meryer, Китай)	75-12-7	45,0	220	-1,51	16,50
Диметилгидразон 2-фуральдегида (≥97,0%, Aldrich, США)	14064-21-2	138,2	77	0,99*	2,10
1H-Пиразол (≥98,5%, Aldrich, США)	288-13-1	68,1	187	0,26	14,00
3-Метил-*1H*-пиразол (≥97,5%, Alfa Aesar, США)	01453-58-3	82,1	204	0,61*	14,56
3,5-Диметил-*1H*-пиразол (≥99,0%, ABSR, Германия)	67-51-6	96,1	218	1,01	15,11
2,5-Диметилпиразин (≥98,5%, Aldrich, США)	123-32-0	108,1	155	0,63	1,91
2,6-Диметилпиразин (≥98,5%, Aldrich, США)	108-50-9	108,1	156	0,54	2,45
2,3-Диметилпиразин (≥99,5%, Aldrich, США)	5910-89-4	108,1	156	0,54	1,91
2,3,5-Триметилпиразин, (≥99,5%, Aldrich, США)	14667-55-1	122,2	171	0,95	2,69
1-Тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол (≥98,3%, ИХН, Казахстан)	н/д	87,1	178	-0,21*	3,30
1H-1,2,4-Триазол (≥98,5%, Aldrich, США)	288-88-0	69,1	260	-0,58	10,49

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
2-Метилпиразин (≥99,5%, Aldrich, США)	109-08-0	94,1	137	0,21	1,70
3-Метилпиридин (≥99,5%, Meryer, Китай)	108-99-6	93,1	144	1,20	5,52
2-Этил-*1H*-имидазол (≥98,5%, Meryer, Китай)	1072-62-4	96,1	274*	1,10*	14,38
1H-Имидазол (≥99,0%, Meryer, Китай)	288-32-4	68,1	257	-0,08	13,89

ЦКП НО «Арктика» – Центр Коллективного Пользования Научным Оборудованием "Арктика", Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия; ИХН – Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан; н/д – нет данных.

* – значения, прогнозируемые с использованием пакета EPI Suite версии 4.11 (US Environmental Protection Agency's Office of Pollution Prevention and Toxics and SRC, Inc.) [131].

** – значения взяты из базы данных Химической реферативной службы (англ. Chemical Abstracts Service, CAS [132]), а также основаны на расчетах с использованием пакета ACD/Labs версии 12.00 (Advanced Chemistry Development, Inc.).

2.2 Оборудование и параметры

2.2.1 ГХ-МС

Эксперименты проводили с использованием ГХ-МС 6890N/5973N (Agilent, США) и 6890N/5975C (Agilent, США).

ГХ-МС 6890N/5973N (Agilent, США) был оснащен устройством для ввода проб с возможностью деления потока (split/splitless inlet), автосамплером Combi-PAL (CTC Analytics, Швейцария) и капиллярной колонкой DB-WAXetr (Agilent, США) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки полярной стационарной фазой на основе полиэтиленгликоля 0,5 мкм. Гелий марки «А» (>99,995%, Оренбург-Техгаз, Россия) подавался при постоянной скорости потока 1 мл/мин.

Для десорбции аналитов с экстракционного покрытия устройство для ТФМЭ вводили на 5 мин в нагретое до 240ºС устройство для ввода проб ГХ, оснащенное стеклянным прямым лайнером с внутренним диаметром 0,75 мм (Supelco, США) без деления потока. Продувку прокладки (50 мл/мин) активировали спустя 1 мин после извлечения устройства для ТФМЭ с последующим переключением в режим экономии газа-носителя (15 мл/мин).

Для анализа жидких экстрактов 1,0 мкл фильтрованного образца вводили в устройство для ввода проб ГХ, нагретое до 240°С без деления потока с использованием микрошприца объемом 10 мкл с тефлоновым плунжером (Hamilton, США).

Для анализа образцов почвы нагрев термостата колонок программировали следующим образом: начальная температура 40ºС с выдержкой в течение 5 мин, затем нагрев со скоростью 5ºС/мин до 240ºС с последующей выдержкой в течение 10 мин. Общее время анализа составляло 55 мин.

Для анализа образцов воды и водных экстрактов термостат колонок выдерживали при начальной температуре 40ºС 5 мин, затем нагревали со скоростью 3ºС/мин до 240ºС. Общее время анализа составляло 72 мин.

Список целевых соединений и их времена удерживания устанавливали по результатам анализа загрязненного НДМГ образца почвы методом ПТФМЭ-ГХ-МС в режиме полного сканирования ионов в диапазоне *m/z* 34-150. Идентификацию пиков проводили по библиотекам Wiley 10-ой версии и NIST11. Последующее детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM, selected ion monitoring), разделив ионы на группы (таблица 6). Время сканирования каждого основного иона составляло 200 мс, дополнительного – 100 мс. Для анализа воды с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС детектирование также выполнялось в режиме SIM (таблица 7). Температуры интерфейса, источника ионов и квадруполя составляли 250, 230 и 150°С, соответственно. Задержку растворителя задавали равной 20 мин.

Таблица 6 – Программа масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме SIM, используемая для анализа почвы и органических экстрактов из почвы

Соединение	RT, мин	*m/z* основного иона	*m/z* дополнительного иона	Соотношение интенсивностей ионов, %	№ гр.	Начало, мин
1	2	3	4	5	6	7
Пиразин	22,6	80	53	40	1	20,0
ДМААН	23,2	83	84	56		
1-Метил-*1H*-пиразол	23,6	82	81	41		
1,3-Диметил-*1H*-пиразол	25,1	96	95	70		
НДМА	25,8	74	42	51	2	25,4
ДМФА	26,4	73	44	54		
1,4-Диметил-*1H*-пиразол	26,7	95	96	93		
Диметилцианамид	27,5	69	70	45	3	27,4
1,5-Диметил-*1H*-пиразол	28,0	96	95	59		
2-Метил-*2H*-тетразол	28,5	56	57	35	4	28,3
N,N-Диметилацетамид	28,5	44	43	52		
МТА	33,3	83	56	40	6	32,9
МТА-*d3*	33,3	86	59	44		
1,3-Диметил-*4H*-1,2,4-триазол	34,1	97	56	37	7	33,9
N-Метилформамид	34,6	59	30	54		
1-Формил-2,2-диметилгидразин	34,7	59	88	10		

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7
1-Метил-*1H*-имидазол	35,7	82	81	16	8	35,5
Формаид	37,9	45	43	25		
1,3-Диметил-2-пиразол-5-он	37,9	112	43	39		
1H-Имидазол	38,4	68	41	56		
Примечание: RT – время удерживания (retention time) пика на хроматограмме, мин; *m/z* – отношение масса к заряду (mass-to-charge) иона в масс-спектре соединения, а.е.м.						

Таблица 7 – Программа масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме SIM, используемая для анализа воды и водных экстрактов из почвы

Соединение	RT, мин	*m/z* основного иона	*m/z* дополнительного иона	Соотношение интенсивностей ионов, %	№ гр.	Начало, мин
Пиразин	27,8	80	53	32	1	25,0
ДМААН	29,2	83	84	59	2	29,0
1-Метил-*1H*-пиразол	29,8	82	81	45		
НДМА	33,1	74	42	37	3	33,0
ДМФА	33,8	73	42	42		
МТА	44,9	83	56	34	4	44,0
1-Формил-2,2-диметилгидразин	47,6	59	88	10	5	46,0
1-Метил-*1H*-имидазол	49,2	82	81	20		
Формамид	52,9	45	43	25	6	51,0
1H-Пиразол	53,6	68	42	40		
Примечание: RT – время удерживания (retention time) пика на хроматограмме, мин; *m/z* – отношение масса к заряду (mass-to-charge) иона в масс-спектре соединения, а.е.м.						

ГХ-МС 6890N/5975C (Agilent, США) был оснащен устройством для ввода проб с возможностью деления потока и автосамплером HT280T (HTA, Италия). Параметры десорбции, продувки септы и режима экономии газа-носителя аналогичны ГХ-МС 6890N/5973N и описаны выше.

Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке HP-Innowax (Agilent, США) 30 м х 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм при скорости потока 1 мл/мин гелия марки «А» (>99,995%, Оренбур-Техгаз, Россия). Нагрев термостата колонок программировали следующим образом: начальная температура 40°С (выдержка в течение 5 мин), затем нагрев со скоростью

5°C/мин до 100°C, затем нагрев со скоростью 10°C/мин до 140°C, и затем окончательный нагрев со скоростью 20°C/мин до 240°C с последующей выдержкой в течение 5 мин). Общее время анализа составляло 31 мин.

Ионизацию электронами проводили при стандартной энергии 70 эВ с последующим детектированием в режиме SIM, разделив все ионы на две группы (первая – НДМА и ДМФА, вторая – МТА и МТА-*d3*). Время сканирования каждого иона выставляли равной для основных ионов 200 мс и дополнительных 50 мс. Детектируемые основные (дополнительные) ионы МТА, МТА-*d3*, НДМА и ДМФА соответствовали *m/z* 83 (56), 86, 74 (42) и 73 (42). Температуры интерфейса, источника ионов и квадруполя составляли 250, 230 и 150°C, соответственно. Задержку растворителя задавали равной 10 мин. Время удерживания МТА (МТА-*d3*), НДМА и ДМФА наблюдалось на 20,5, 14,5 и 14,7 мин, соответственно. Собранные в ходе анализа данные обрабатывали с использованием программного обеспечения MSD ChemStation E.02.02.1431 SP1. Для идентификации пиков по масс-спектрам использовали библиотеки Wiley 10-й версии и NIST11 (США).

2.2.2 ГХ-МС/МС

Эксперименты проводили на газовом хроматографе с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» GCMS-TQ8040 (Shimadzu, Япония), оснащенным автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu, Япония) и капиллярной колонкой HP-INNOWax 60 м х 0,25 мм с толщиной стационарной фазы на основе полярного полиэтиленгликоля 0,25 мкм (Agilent, USA), защищенной предколонкой 1,0 м х 0,25 мм (Restek, США), которая использовалась также для криофокусирования аналитов. Гелий чистотой более 99,9999% (НИИ КМ, Россия) подавали в колонку для достижения постоянного давления 114,7 кПа. Для анализа термостат колонок выдерживали в течение 5 мин при 40°C, а затем нагревали со скоростью 5°C/мин до 250°C с последующей выдержкой в течение 10 мин. Общее время анализа составляло 57 мин.

Десорбцию аналитов с волокна проводили с использованием программируемого устройства для ввода проб Optic-4 (GL Sciences BV, Япония), оснащенным прямым стеклянными лайнером с внутренним диаметром 1,0 мм (GL Sciences BV, Япония) без деления потока. Устройство для ввода проб программировали с использованием ранее оптимизированной программы [8,83]: исходная температура 170°C (выдержка в течение 0,1 мин), затем нагрев со скоростью 5°C/с до 300°C (выдержка в течение 50 мин). Для анализа экстрактов вводили 1,0 мкл образца в устройство для ввода проб, оснащенное стеклянным лайнером со стекловолокном (GL Sciences, Япония) и программируемое по аналогичной схеме десорбции при делении потока 5:1. Запись ГХ-МС/МС-хроматограмм начинали после старта нагрева криоловушки. Продувку прокладки испарителя (10 мл/мин) и режим экономии газа-носителя (15 мл/мин) включали через 1 и 2 мин после начала анализа, соответственно.

Параметры химической ионизации были оптимизированы экспериментально: химическая ионизация с образованием положительно заряженных ионов (ПХИ); давление реагент-газа (метан чистотой >99,99%, Monitoring LLC, Санкт-Петербург, Россия) 240 кПа; энергия электронов 30 эВ;

ток эмиссии 150 мкА. Ионизацию электронами проводили при стандартной энергии 70 эВ. Температуры источника ионов и интерфейса соответствовали 150 и 250°С.

Задержку растворителя выставляли равной 20 мин. Детектор работал в режиме мониторинга множественных реакций (MRM, multiple reaction monitoring) (таблицы 8 и 9) и в режиме сканирования выбранных ионов на первом квадруполе (Q1 SIM, selected ion monitoring on the first quadrupole) с использованием *m/z* родительских ионов, указанных в таблице 10, и времени сканирования каждого иона 100 мс. Для вторичной фрагментации давление аргона (>99,998%, NII KM, Россия), подаваемого в ячейку соударения, составляло 200 кПа.

Таблица 8 – Программа масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме MRM, используемая для анализа почвы и органических экстрактов из почвы

Соединение	RT, мин	Время сканирования иона, мс	*m/z* родительского иона	*m/z* дочернего иона	Энергия соударения, эВ	Соотношение интенсивностей дочерних ионов, %
1	2	3	4	5	6	7
Пиридин	22,2	100	80	53 (27)	19 (25)	37
Пиразин	23,3	100	81	81 (28)	16 (20)	63
2-Метилпиразин	25,3	100	95	68 (54)	16 (16)	92
3-Метилпиридин	26,4	100	94	41 (78)	20 (16)	86
НДМА	26,9	100	75	43 (58)	16 (10)	35
2,6-Диметилпиразин	27,2	100	109	41 (82)	20 (12)	41
2,6-Диметилпиразин	27,4	100	109	41 (68)	20 (14)	33
ДМФА	27,4	100	74	46 (31)	10 (16)	39
2,3-Диметилпиразин	28,1	100	109	68 (42)	16 (20)	82
2,3,5-Триметилпиразин	29,9	300	123	42 (55)	20 (20)	81
МТА	35,0	200	84	57 (42)	12 (20)	29
МТА-*d3*	34,9	200	87	60 (46)	16 (16)	20
N-Метилформамид	36,5	200	60	42 (32)	12 (10)	57
1-Формил-2,2-диметилгидразин	36,7	200	89	45 (71)	10 (6)	16
1-Метил-*1H*-имидазол	37,7	300	83	42 (56)	16 (12)	44
Формамид	40,1	200	46	29 (44)	20 (28)	13
Диметилгидразон 2-фуральдегида	40,2	200	138	44 (111)	20 (6)	80
1H-Пиразол	40,8	200	69	42 (28)	16 (20)	23
3-Метил-*1H*-пиразол	41,5	200	83	42 (56)	16 (12)	43

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7
3,5-Диметил-*1H*-пиразол	42,4	200	97	56 (28)	12 (16)	85
2-Этил-*1H*-имидазол	48,7	200	97	82 (69)	16 (12)	24
1H-Имидазол	50,6	200	69	42 (28)	16 (26)	6
1H-1,2,4-Триазол	54,6	300	70	43 (28)	16 (26)	29
Примечание: RT – время удерживания (retention time) пика на хроматограмме, мин; *m/z* – отношение масса к заряду (mass-to-charge) иона в масс-спектре соединения, а.е.м.						

Таблица 9 – Программа масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме MRM, используемая для анализа воды и водных экстрактов из почвы

Соединение	RT, мин	Время сканирования каждого иона, мс	*m/z* родительского иона	*m/z* дочернего иона	Энергия соударения, эВ	Соотношение интенсивностей дочерних ионов, %
Пиридин	22,2	200	80	53 (27)	19 (25)	37
Пиразин	23,3	300	81	81 (28)	16 (20)	63
НДМА	26,9	200	75	43 (58)	10 (16)	35
ДМФА	27,4	200	74	46 (31)	16 (10)	39
МТА	34,9	200	84	57 (42)	12 (20)	29
N-Метилформамид	36,5	200	60	42 (32)	12 (10)	57
1-Формил-2,2-диметилгидразин	36,7	200	89	45 (71)	10 (6)	16
1-Метил-*1H*-имидазол	37,7	300	83	42 (56)	16 (12)	44
Формамид	40,1	200	46	29 (44)	20 (28)	13
Диметилгидразон 2-фуральдегида	40,2	200	138	44 (111)	20 (6)	80
1H-Пиразол	40,8	200	69	42 (28)	16 (20)	23
3-Метил-*1H*-пиразол	41,5	300	83	42 (56)	16 (12)	43
3,5-Диметил-*1H*-пиразол	42,4	300	97	56 (28)	12 (16)	85
Примечание: RT – время удерживания (retention time) пика на хроматограмме, мин; *m/z* – отношение масса к заряду (mass-to-charge) иона в масс-спектре соединения, а.е.м.						

Таблица 10 – Программа масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме SIM на первом квадруполе после химической ионизации с образованием положительных ионов для анализа воды и водных экстрактов из почвы

Соединение	RT, мин	*m/z* основного иона	*m/z* дополнительного иона	Соотношение интенсивностей ионов, %	№ гр.	Начало, мин
Пиридин	22,2	80	108	5,0	1	20,0
Пиразин	23,3	81	109	5,5	2	23,2
НДМА	26,9	75	74	1,9	3	25,5
ДМФА	27,4	74	73	17,2		
МТА	34,9	84	112	5,5	4	30,0
N-Метилформамид	36,5	69	119	3,6	5	35,8
1-Формил-2,2-диметилгидразин	36,7	89	90	24,6		
1-Метил-*1H*-имидазол	37,7	83	111	4,6	6	37,3
Формамид	40,1	46	47	64,2	7	38,9
Диметилгидразон 2-фуральдегида	40,2	139	111	4,4		
1H-Пиразол	40,8	69	97	7,0	8	40,7
3-Метил-*1H*-пиразол	41,5	83	111	4,7	9	41,2
3,5-Диметил-*1H*-пиразол	42,4	97	125	4,2	10	42,0
Примечание: RT – время удерживания (retention time) пика на хроматограмме, мин; *m/z* – отношение масса к заряду (mass-to-charge) иона в масс-спектре соединения, а.е.м.						

2.2.3 Другое оборудование

Определение полной (total) концентрации продуктов трансформации НДМГ (“свободных” и связанных аналитов) в реальных образцах почвы проводили согласно методике на основе ускоренной экстракции растворителем [74], позволяющей достигать 100% извлечения продуктов трансформации НДМГ из почвы. Экстракцию проводили с использованием системы сверхбыстрой экстракции ASE-350 (Thermo Scientific™ Dionex™, США), которая позволяет проводить экстракцию органических соединений из твердых и полутвердых образцов жидкими растворителями с рабочим давлением до 100 бар.

Для сушки и прекондиционирования виал использовали сушильную печь SNOL (Россия). Аналитические весы были приобретены у Ohaus (Китай).

2.3 Экспериментальные образцы

Холостые образцы почвы: песок (ПП), легкий суглинок (ЛС) и тяжелый суглинок (ТС) были отобраны с мест падения отделяющихся частей ракет-носителей в Центральном Казахстане. Данные почвы характеризовались низким содержанием органического вещества (0,12, 0,60, 0,90%, соответственно, по методу Тюрина). Найденные значения pH почвы (по водной вытяжке) соответствовали 7,0, 8,4, и 8,8. Почва с высоким содержанием органического

вещества (≥13%) была приобретена на рынке г. Алматы. Перед использованием все почвы высушивали при 110°С в течение 5 ч, после чего пропускали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Апробацию и сравнение двух подходов к подготовке проб на основе ускоренной экстракции растворителем и ТФМЭ выполняли на шести реальных образцах почв, отобранных в районе аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» с блоком космических аппаратов «Глонасс-М» (2.07.2013, 46°03′36,8″ с.ш. и 62°59′43,9″ в.д., таблица 11). Отбор проб проведен спустя 1 сутки после аварии. Образцы хранились в герметично закрытых банках в холодильнике при 2-8°С.

Таблица 11 – Изученные образцы почв, отобранные с места аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» (2 июля 2013 г.)

Код образца	Место отбора проб	Глубина отбора, см
1	Эпицентр кратера	30-40
2	25 м от эпицентра (С-З направление)	0-20
3	90 м от эпицентра (С-З направление)	0-20
4	140 м от эпицентра (Ю-В направление)	0-20
5	130 м от эпицентра (С-В направление)	0-20
6	230 м от эпицентра (Ю направление)	0-20

В качестве реальных водных образцов выступали образцы снега, отобранные вблизи железнодорожной станции Торетам (Кызыл-Ординская область, Казахстан, 45°39′10,4″ с.ш., Е63°19′11,9″ в.д.), расположенной на пути транспортировки ракетного топлива на космодром Байконур (Казахстан). Модельные образцы воды готовили введением стандартов в дистиллированную и природную озерную (озеро Сакизор, Казахстан, 54°4′26″ с.ш., 75°36′34″ в.д.).

2.4 Методология выполнения экспериментов

Правильность (близость результатов измеренных концентраций в образце к истинным значениям) разрабатываемых методик оценивали с использованием наблюдаемой степени извлечения (перевод с английского термина “apparent recovery”), которую рассчитывали делением найденной концентрации на номинальную концентрацию т.е. заложенную для модельных образцов, либо определенную другой методикой анализа для реальных образцов.

Наблюдаемая степень извлечения (R_A), согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry) [133], определяется как наблюдаемое значение $x_{(obs)}$, полученное в результате аналитической процедуры с помощью калибровочного графика, деленное на контрольное значение $x_{(ref)}$. Если $x_A(S)$ это количество добавленного аналита А (искусственно внесенное количество) в модельный образец, $x_A(O)$ – количество аналита А в исходном образце, $x_A(O + S)$ – количество аналита А в модельном образце, найденное в результате

аналитической процедуры, то наблюдаемая степень извлечения становится равной:

$$R_A = \frac{x_A(O+S) - x_A(O)}{x_A(S)} \quad (6)$$

Значения $x_A(O)$ оставались равными 0 для всех модельных образцов, так как были использованы холостые образцы почвы, дистиллированная вода и вода, отобранная с озера неподверженной ракетокосмической деятельности, поэтому формулу для расчета наблюдаемой степени извлечения сократили и для удобства перевели в проценты:

$$R_A = \frac{x_A(O+S)}{x_A(S)} \cdot 100\% \quad (7)$$

При анализе образцов почвы с реальных мест падения отделяющихся частей ракет-носителей и загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации наблюдаемую степень извлечения определяли процентным отношением количества аналита А в анализируемом образце, найденным в результате аналитической процедуры $x_A(O + S)$ к количеству аналита А в исходном образце, определенному с использованием другой аналитической процедуры, обеспечивающей высокую достоверность результатов измерения $x_A(O)$.

$$R_A = \frac{x_A(O+S)}{x_A(O)} \cdot 100\% \quad (8)$$

2.4.1 Разработка методики одновременного определения *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида и 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта

2.4.1.1 Приготовление модельных образцов

Изучение матричного эффекта на определение МТА, ДМФА и НДМА в почве проводили на модельных образцах почвы различной природы и влажности (0, 10, 25%) с концентрацией аналитов и внутреннего стандарта 1,0 мг/кг в трех параллелях. Подготовленную почву массой 1,0 г вносили в обжимные виалы объемом 20 мл с последующим добавлением 0, 100 и 250 мкл дистиллированной воды.

Затем все виалы закрывали и помещали в трей автосамплера Combi-PAL (CTC Analytics, Швейцария). С использованием 10-мкл микрошприца с тефлоновым покрытием (Hamilton, США) во все виалы было внесено по 10,0 мкл водного микс-раствора с концентрацией целевых соединений и внутреннего стандарта 100 мг/л (для достижения C_a/C_{is} = 1). После загрязнения образцы встряхивали в течение 1 мин, а затем оставляли уравновешиваться в течение 24 ч в темноте при комнатной температуре.

2.4.1.2 Экстракция и анализ

Анализ и ТФМЭ выполняли на ГХ-МС Agilent 6890N/5975C, оснащенном автосамплером HT280T. Образцы выдерживали в агитаторе перед экстракцией в течение 5 мин. Температуру агитатора и время ТФМЭ варьировали следующим образом: 60°C и 1 мин, 60°C и 15 мин, 80ºC и 1 мин, соответственно. Закончив анализ всех образцов на ГХ-МС, в виалы с почвой вносили еще 10,0 мкл водного микс-раствора с концентрацией целевых соединений 400 мг/л (для достижения C_a/C_{is} = 5). Дополнительно обогащенные образцы также уравновешивали в течение 24 ч в темноте при комнатной температуре, а затем анализировали при схожих условиях.

2.4.2 Разработка методики полуколичественного определения летучих и среднелетучих продуктов трансформации НДМГ с использованием реальных загрязненных образцов и экстракции растворителем для построения калибровки

2.4.2.1 Приготовление модельных образцов

Возможность контроля матричного эффекта для определения основных продуктов трансформации НДМГ в почве с использованием МТА-*d3* была исследована на реальных и модельных образцах почвы. Пять реальных образцов почвы были отобраны с места аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» (2 июля 2013 г.) в Центральном Казахстане (46°03′36,8″ с.ш., 62°59′43,9″ в.д.). Образцы 1-3 были отобраны с эпицентра кратера спустя 1 сутки после аварии. Образцы 4-5 были отобраны в сентябре 2014 г. после процедуры детоксикации.

Для приготовления модельных образцов почвы (сухой песок, легкий и тяжелый суглинки с влажностью 0 и 20%) в закручивающиеся прозрачные виалы объемом 20 мл, содержащие 25 г подготовленной холостой почвы, вносили 2,5 мл НДМГ. Затем виалы немедленно закрывали крышками и держали закрытыми в течение 2 месяцев при комнатной температуре. Отбор навесок массой 1,0 г, увлажнение и обогащение внутренним стандартом ($C_{ВС}$=2,5 мг/кг) проводили за 2 дня до анализа в двух параллелях.

2.4.2.2 Экстракция и анализ

Эксперимент выполняли на ГХ-МС 6890N/5975C, оснащенном автосамплером Combi-PAL с использованием двух техник экстракции – экстракция органическим растворителем и ПТФМЭ.

Экстракцию органическим растворителем проводили из загрязненных НДМГ и МТА-*d3* образцов почвы массой 1,0 г тремя порциями метанола объемом по 5 мл в закрытых закручивающихся виалах объемом 20 мл с прокладками из белого политетрафторэтилена/синего силикона толщиной 1,7 мм (Agilent, США) на водяной бане при 60-70°C в течение 15 мин (на каждую порцию метанола). Затем охлажденные до комнатной температуры виалы интенсивно встряхивали в течение 5 мин. Полученные экстракты пропускали через бумажные фильтры в закручивающиеся виалы объемом 40 мл, содержащие 4 г молекулярных сит (4Å). Объединенные экстракты (около 14-15 мл) встряхивали в течение 5 мин. Для анализа небольшой объем экстракта пропускали через мембранный фильтр диаметром 2,5 см и размером пор 0,20 мкм (Agilent, США) в виалы объемом 2 мл. Определение концентраций основных продуктов трансформации проводили методом внешнего стандарта.

ПТФМЭ проводили с использованием 4 различных сочетаний времени и температуры экстракции: 1) 40°C и 5 мин; 2) 60°C и 1 мин; 3) 60°C и 5 мин; 4) 80°C и 1 мин. Время выдержки образцов в агитаторе перед анализом составляло 5 мин. В образцы, проанализированные с использованием ПТФМЭ при 40°C в течение 1 мин, вносили 5 мл дистиллированной воды, после чего смесь встряхивали в течение 5 мин. Перед анализом (с использованием ПТФМЭ при 80°C в течение 5 мин) образцы с внесенным избытком воды выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре.

2.4.3 Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием калибровки методом добавок с внутренним стандартом

Исследование процесса уравновешивания и влияние добавки щелочи на эффективность ТФМЭ проводили на модельных почвенных образцах (ТС с влажностью 10 и 35%), загрязненных МТА-*d3* (2,1 мг/кг). В обжимные виалы объемом 20 мл, содержащие сухую подготовленную почву массой 1,0 г вносили 10 мкл водного раствора МТА-*d3* с концентрацией 210 мг/л. После внесения внутреннего стандарта образцы закрывали и хранили при комнатной температуре в течение 2 недель. Увлажнение образцов проводили непосредственно перед загрязнением почвы целевыми соединениями.

Эксперимент проводили на GCMS-TQ8040, оснащенном автосамплером AOC-5000 Plus. Загрязнение проводили внесением 100 мкл водного раствора-микса стандартов в подготовленные образцы, с последующим интенсивным встряхиванием в течение 15 мин. Затем образцы помещали в нагретый до 40ºС агитатор автосамплера. ТФМЭ проводили в течение 60 мин через каждые 90 мин выдержки образца до стабилизации откликов большинства аналитов. После окончания эксперимента по уравновешиванию в уравновешенные загрязненные образцы почв с влажностью 35% были внесены $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (1,0 г) и BaO (0,5 г) для оценки влияния на эффективность экстракции.

2.4.4 Апробация и сравнение двух подходов пробоподготовки (ПТФМЭ и ускоренная экстракция растворителем)

Апробацию и сравнение двух подходов пробоподготовки (ТФМЭ и ускоренная экстракция растворителем) выполняли на шести реальных образцах почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации (раздел 2.3). Анализ и ТФМЭ проводили на GCMS-TQ8040 с автосамплером AOC-5000 Plus.

2.4.4.1 Ускоренная экстракция растворителем

Ускоренную экстракцию растворителем продуктов трансформации НДМГ из почвы проводили согласно методике [74]. В стальную ячейку объемом 5 мл помещали 1,0 г исследуемой почвы. Экстракцию проводили ацетонитрилом с использованием системы ASE-350 в атмосфере азота (99,99%) в течение двух циклов (10 мин). На конечном этапе ячейку промывали чистым экстрагентом (60% от объема ячейки).

2.4.4.2 ПТФМЭ

В шесть обжимных виал объемом 10 мл, содержащих 1,0 г исследуемой почвы (всего 36 виал), вносили 10 мкл водного раствора МТА-d3 с концентрацией 210 мг/л и 200 мкл водного микс-раствора аналитов с известной

концентрацией (таблица 10). Затем все виалы закрывали и встряхивали в течение 15 мин. ПТФМЭ выполняли после 5 ч уравновешивания образцов в агитаторе автосамплера при 40ºС. Температура и время ПТФМЭ были 40ºС и 60 мин.

Для определения коэффициента *k,* модельные образцы почв со схожими физико-химическими свойствами (песчаный суглинок, влажность 5%) были загрязнены МТА-*d3*, МТА, ДМФА и НДМА (С=1 мг/кг), затем уравновешены и проанализированы при аналогичных условиях (40ºС и 60 мин).

2.4.5 Разработка подхода к определению продуктов трансформации НДМГ в воде и водных экстрактах из почвы методом внешнего стандарта

Эксперименты по разработке подхода были проведены с использованием ГХ-МС 6890N/5973N (Agilent, США) и ГХ-МС/МС GCMS-TQ8040 (Shimadzu, Япония).

2.4.5.1 Приготовление модельных образцов

Модельные образцы готовили внесением 120 мкл микс-раствора 13 аналитов (пиридин 0,5 мг/мл, пиразин, НДМА и ДМФА 2,5 мг/мл, МТА 5 мг/мл, пиразол, 3-метил-*1H*-пиразол 25 мг/мл, *N*-диметилформамид, 1-метил-*1H*-имидазол, диметилгидразон фуральдегида, 3,5-диметилпиразол – 50 мг/мл, ФДМГ и формамид 100 мг/мл) в закручивающиеся виалы объемом 20 мл, содержащие 8 мл дистиллированной (А) и природной озерной (В) воды, с последующим перемешиванием образцов в течение 30 мин. Для экспериментов по оптимизации ТФМЭ модельные образцы готовили с использованием автосамплера Combi-PAL внесением 10 мкл микс-раствора аналитов.

Для повышения эффективности извлечения аналитов в каждый образец вносили 2,8 г NaCl (>99,9%, Экрос, Россия) [8,65].

2.4.5.2 Оптимизация температуры экстракции

Эксперименты проводили на модельных образцах А с концентрацией диметиламиноацетонитрила, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА, ДМФА, МТА, ФДМГ, 1-метил-*1H*-имидазола, формамида, ДМГАА, *1H*-пиразола – 3000 мкг/л, и пиразина – 500 мкг/л, в трех параллелях. Преинкубацию (5 мин) и экстракцию (5 мин) проводили в агитаторе автосамплера Combi-PAL при 30, 50, 70 и 85ºС.

2.4.5.3 Оптимизация времени экстракции

Эксперимент выполняли на модельных образцах А с концентрациями диметиламиноацетонитрила, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА, ДМФА, МТА, ФДМГ, 1-метил-*1H*-имидазола, формамида, ДМГФА, *1H*-пиразола – 30 мкг/л, и пиразина – 5 мкг/л, в трех параллелях. ПТФМЭ проводили в агитаторе автосамплера Combi-PAL при 70ºС в течение 10, 20, 30 и 60 мин.

2.4.5.4 Определение линейности, пределов обнаружения и определения разработанной методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС

Аналитические показатели методики определяли с использованием модельных образцов А и Б, приготовленных за 1 ч до начала эксперимента в двух параллелях. ПТФМЭ проводили в агитаторе автосамплера Combi-PAL, нагретого до 50ºС в течение 60 мин с последующим анализом на ГХ-МС.

2.4.5.5 Понижение пределов обнаружения методики с использованием тандемной масс-спектрометрии с химической ионизацией

Эксперимент проводили на модельных образцах А, загрязненных 13 продуктами трансформации НДМГ (таблица 9) за 1 ч до начала эксперимента в двух параллелях. ТФМЭ проводили в агитаторе автосамплера AOC-500, нагретом до 50ºС в течение 60 мин с последующим анализом на ГХ-МС/МС.

2.4.6 Влияние добавки щелочи ($Ba(OH)_2$) на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из почвы методом ПТФМЭ

2.4.6.1 Исследуемые образцы

Эксперимент проводили на загрязненной почве с места аварийного места падения ракеты-носителя «Протон-М» (образец 1 согласно таблице 11, pH 9,33, отобранный с центра воронки 3 июля 2013 г., космодром Байконур, Казахстан). По имеющимся данным концентрация МТА, основного маркера загрязненности почвы ракетным топливом, составляла 500-700 мг/кг, что в 50-70 раз превышает ПДК [75]. Почва принадлежит к песчано-пустынному типу, влажность 0%. Также влияние добавки щелочи было исследовано на торфяной почве, отобранной с места падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон» (космодром Плесецк, Россия) с концентрациями МТА 13 мг/кг, НДМА 38 мкг/кг, ДМФА 1,4 мг/кг, ФДМГ 130 мкг/кг, ДМГАА 2,1 мг/кг, ДМГФА 2,1 мг/кг [74].

2.4.6.2 Экстракция и анализ

Для исследования влияния добавки щелочи в загрязненный песок в 9 закручивающихся виал объемом 20 мл вносили 1,0 г загрязненной почвы. Виалы 1-3 сразу же герметично закрывали, в виалы 4-6 вносили 0,5 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, в виалы 7-9 помимо 0,5 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ добавляли 1 мл воды. Выбор массы добавки основывался на работе [79]. Затем все виалы с почвой встряхивали вручную в течение 1 мин. Во время анализа образцы находились на трее автосамплера при комнатной температуре. Для исследования влияния добавки щелочи в загрязненную торфяную почву была увеличена вносимая масса $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (1,0 г), все пробы торфяной почвы готовили аналогично песку.

ТФМЭ проводили автоматически с использованием автосамплера AOC-5000 Plus (Shimadzu, Япония). Использованы параметры ТФМЭ, ранее оптимизированные в работе [8]. Экстрагировали из газовой фазы над образцом покрытием 85 мкм Кар/ПДМС в течение 1 ч при 40°С из пробы, предварительно выдержанной в агитаторе автосамплера в течение 5 мин. При аналогичных параметрах опробовано волокно 65 мкм ДВБ/ПДМС при анализе торфяной почвы. Десорбцию проводили с использованием системы контроля Optic-4 (GL Sciences BV, Япония) с криогенным фокусированием. Для криогенного охлаждения использован жидкий азот с подачей через сосуд CryoTherm Apollo (CryoTherm, Германия). Программировали следующим образом: исходная температура 170°С (0,1 мин), затем нагрев до 250°С (85 мин) со скоростью 5°С/с; температура криоловушки -80°С (5 мин), затем нагрев до 200°С (80 мин) со скоростью 20°С/с. Для избегания перегруза колонки и загрязнения системы ввода образца использовано деление потока 5:1.

Эксперимент проводили на газовом хроматографе с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» GC-MS-TQ 8040 (Shimadzu, Япония) с использованием хроматографической колонки HP-INNOWax 0,25 мкм х 0,25 мм х 30 м (Agilent, США) при постоянном давлении

53,5 кПа (гелий чистотой более 99,9999%, НИИ КМ, Россия). В качестве предколонки установлена колонка производства Restek (США) со стационарной фазой Guard Column длиной 0,7 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Использована программа нагрева печи ГХ: начальная температура 40°С (3 мин), затем нагрев со скоростью 2°С/с до 200°С, после чего для очистки колонки использован подъем температуры со скоростью 15°С/с до 240°С с выдержкой 5 мин. Общее время анализа составляло 91 мин. Детектирование проводили в режиме Q3 scan (сканирование полного тока ионов на третьем квадруполе), в диапазоне *m/z* 34-150, с 3 по 85 мин анализа. Время сканирования каждого иона 400 мс. Температура источника ионов составляла 230°С, интерфейса – 250°С.

Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions 4.30 (Shimadzu, Япония), библиотек масс-спектров W10N11 и W10N11R при минимальном уровне достоверности идентификации 80%.

2.4.7 Влияние температуры и времени ПТФМЭ на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из торфа

2.4.7.1 Анализ фоновых образцов торфяной почвы и сфагнума

В ходе эксперимента проанализированы фоновые образцы торфа, отобранные на территории Архангельской области (Россия). Всего исследовано 5 образцов: а) Т1 разрез 15 (сфагнум), б) Т1 р-12, в) М3Т2-Т4 29 см 15%, г) М3Т2-Т1 15%, д) М3Т2-Т1 15%.

В закручивающиеся виалы объемом 20,0 мл вносили 0,1, 1,0, 1,0, 0,4, 0,7 г образца 1,2,3,4,5, соответственно. Дополнительно во все виалы вносили 1,0 г прекондиционированного Ba(OH)2·8H2O, к образцу 1 добавляли 100 мкл воды. Затем виалы герметично закрывали и помещали на трей автосамплера AOC-5000 Plus. ТФМЭ проводили автоматически с использованием волокна 85 мкм Кар/ПДМС из газовой фазы над образцом в течение 30 мин в агитаторе, нагретом до 80°С. Образцы перед ТФМЭ выдерживали в нагретыми до 80°С в течение 5 мин.

2.4.7.2 Анализ торфяной почвы, загрязненной НДМГ и продуктами его трансформации

Эксперимент проводили на загрязненной торфяной почве, отобранной с места падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон» (космодром Плесецк, Россия) с концентрациями МТА 13 мг/кг, НДМА 38 мкг/кг, ДМФА 1,4 мг/кг, ФДМГ 130 мкг/кг, ДМГАА 2,1 мг/кг, ДМГФА 2,1 мг/кг [74].

Для оптимизации времени и температуры ТФМЭ в 12 закручивающихся виал объемом 20,0 мл вносили 1,0 г почвы и 1,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Затем образцы аккуратно перемешивали, герметично закрывали и помещали на трей автосамплера. Отдельно подготовлена виала с незагрязненной торфяной почвой массой 1,0 г с добавкой 1,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

ТФМЭ проводили автоматически с использованием автосамплера AOC-5000 Plus. Экстрагировали из газовой фазы над образцом волокном 85 мкм Кар/ПДМС в течение 5, 15, 30 и 60 мин при 60, 80 и 100ºС из пробы, предварительно выдержанной в агитаторе автосамплера в течение 5 мин. В первую очередь проанализирован бланк почвы, затем загрязненные образцы 1-3

при использовании ТФМЭ при 60ºС в течение 5, 15, 30, 60 мин, после чего образцы 4-6 при 80ºС, 7-9 при 100ºС в течение 5, 15 мин и образцы 10-12 в течение 30, 60 мин.

Параметры десорбции, ГХ-МС/МС и обработки данных оставались без изменений и соответствовали описанию предыдущего подпункта 2.4.6.

2.4.8 Изучение влияния исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в почвах

Установление влияния исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в почвах проводили на модельных образцах почв.

Торфяную почву (Архангельская область, Россия) с влажностью более 80% массой 1,0 г загрязняли в обжимных виалах объемом 20 мл с прокладками из PTFE/силикон (Gerstel, США). Объем вводимого НДМГ составлял 10 и 50 мкл. Загрязненные пробы герметично закрытыми хранились под тягой при комнатной температуре в течение семи суток.

Перед анализом методом ПТФМЭ-ГХ-МС образцы почв встряхивали вручную в течение 1 мин.

ТФМЭ проводили автоматически при помощи автосамплера Combi-PAL (CTC Analytics, Швейцария). Использовали экстракционное покрытие на основе 85 мкм Кар/ПДМС, которое кондиционировали при 240°С перед и после экстракции в течение 1 и 20 мин, соответственно. Преинкубацию образцов почвы проводили в агитаторе ГХ, нагретом до 40°С в течение 15 мин. ТФМЭ проводили при 40°С в течение 15 мин, погружая волокно в газовую фазу над образцом. Десорбировали аналиты в инжекторе ГХ, нагретом до 240°С, в течение 1 мин.

Использовали ГХ-МС 6890N/5975C (Agilent, США) с капиллярной колонкой DB-WAXetr длиной 60 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,50 мкм при постоянной скорости гелия марки «А» (чистота более 99,995%, Оренбург-Техгаз, Россия) 1 мл/мин. Печь ГХ программировали следующим образом: начальная температура 40°С с выдержкой в течение 5 мин, затем нагрев со скоростью 10°С/мин до 240°С с последующей выдержкой в течение 10 мин. Общее время анализа составляло 55 мин.

Детектирование проводили в режиме полного сканирования ионов в диапазоне *m/z* от 34 до 150. Задержку растворителя задавали равной 4,5 мин. Температуры интерфейса и квадруполя составляли 230 и 150°С, соответственно.

Идентификацию пиков проводили по библиотекам Wiley 10-й версии и NIST11, допустимый нижний предел достоверности составлял 85%.

2.4.9 Изучение процесса трансформации НДМГ в торфяной почве

2.4.9.1 Исследуемые образцы

100,0 г влажной торфяной почвы помещали в банку с темным стеклом объемом 200 мл. Затем в подготовленную почву вводили 600 мкл НДМГ, после чего банку герметично закрывали и держали в вытяжном шкафу при комнатной температуре в ходе всего эксперимента. Периодически банку открывали для перемешивания и отбора образца для анализа.

В 2 закручивающиеся виалы объемом 20,0 мл вносили 1,0 г загрязненного торфа, 3,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Затем содержимое виалы перемешивали, закрывали и помещали на трей автосамплера.

2.4.9.2 Экстракция и анализ

ТФМЭ проводили автоматически с использованием экстракционного покрытия 85 мкм Кар/ПДМС из газовой фазы над образцом в течение 60 мин в агитаторе, нагретом до 40°С. Образец перед ТФМЭ выдерживали нагретым до 40°С в течение 5 мин.

Десорбцию проводили с использованием системы контроля Optic-4 (GL Sciences BV, Япония) с криогенным фокусированием. Для криогенного охлаждения использован жидкий азот с подачей через сосуд CryoTherm Apollo. Программировали следующим образом: исходная температура 170°С (0,1 мин), нагрев до 250°С (85 мин) со скоростью 5°С/с; температура криоловушки -80°С (5 мин), нагрев до 200°С (80 мин) со скоростью 20°С/с. Во избежание перегруза колонки и загрязнения системы ввода образца использовано деление потока 5:1, продувка прокладки 10 мл/мин и экономия газа-носителя 15 мл/мин после 1 и 2 мин начала анализа, соответственно.

Эксперимент проводили на газовом хроматографе с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» GC-MS-TQ 8040 (Shimadzu, Япония) с использованием хроматографической колонки HP-INNOWax 0,25 мкм х 0,25 мм х 30 м (Agilent, США), при постоянном давлении гелия чистотой более 99,9999% (НИИ КМ, Россия) 53,5 кПа. В качестве предколонки установлена колонка производства Restek (США) со стационарной фазой Guard Column длиной 0,7 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Использована программа нагрева печи ГХ: начальная температура 40°С (3 мин), нагрев со скоростью 2°С/с до 200°С, после чего для очистки колонки использован подъем температуры со скоростью 15°С/с до 240°С с выдержкой 5 мин. Общее время анализа составляло 91 мин. Детектирование проводили в режиме Q3 scan, в диапазоне m/z 34-170, с 1 по 85 мин анализа. Время сканирования каждого иона задавали равным 400 мс. Температура источника ионов составляла 230°С, интерфейса – 250°С.

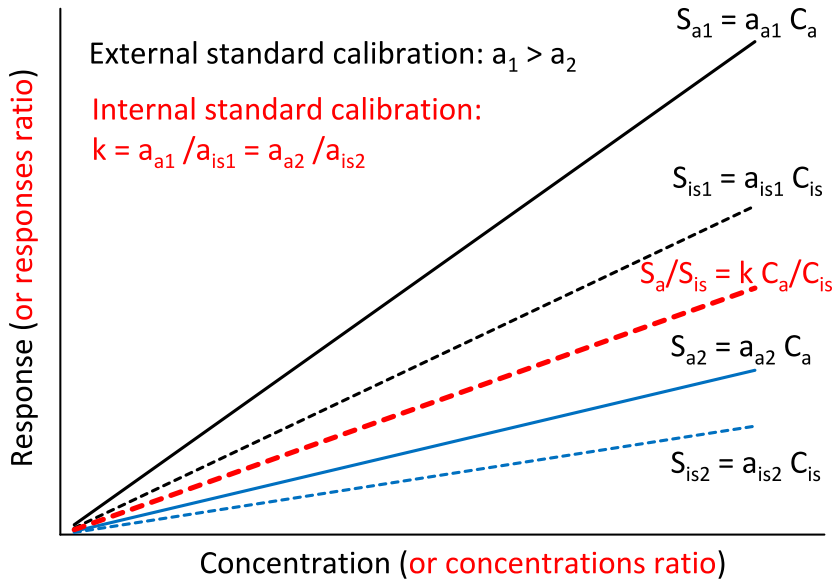
Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения LabSolutions 4.30 (Shimadzu, Япония), библиотек масс-спектров W10N11 и W10N11R при минимальном уровне достоверности идентификации 80%.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Разработка методики одновременного определения *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида и 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта

Множество факторов, такие как концентрация органического углерода, механический состав, содержание воды, концентрация водорастворимых солей, активные функциональные группы на поверхности частиц влияет на эффективность ПТФМЭ анализируемых веществ из почв [76]. Восприимчивость аналита к подобному матричному эффекту зависит от его свойств, наиболее важными из которых являются: а) гидрофобность, б) летучесть, в) кислотность/основность. Например, увеличение содержания воды в почве повышает эффективность извлечения гидрофобных соединений, за счет их вытеснения водой из почв и большему сродству к экстракционным покрытиям, в то время как полярные соединения сильнее удерживаются влажной почвой [8,76].

Таким образом, каждый образец почвы характеризуется своей собственной константой распределения между почвой и газовой фазой (K_{hs}) и, следовательно, собственным коэффициентом наклона калибровочного графика (рисунок 4). При калибровке внешним стандартов для каждого типа почвы необходимо получить отдельный калибровочный график, чтобы избежать занижения или завышения измеренных концентраций.



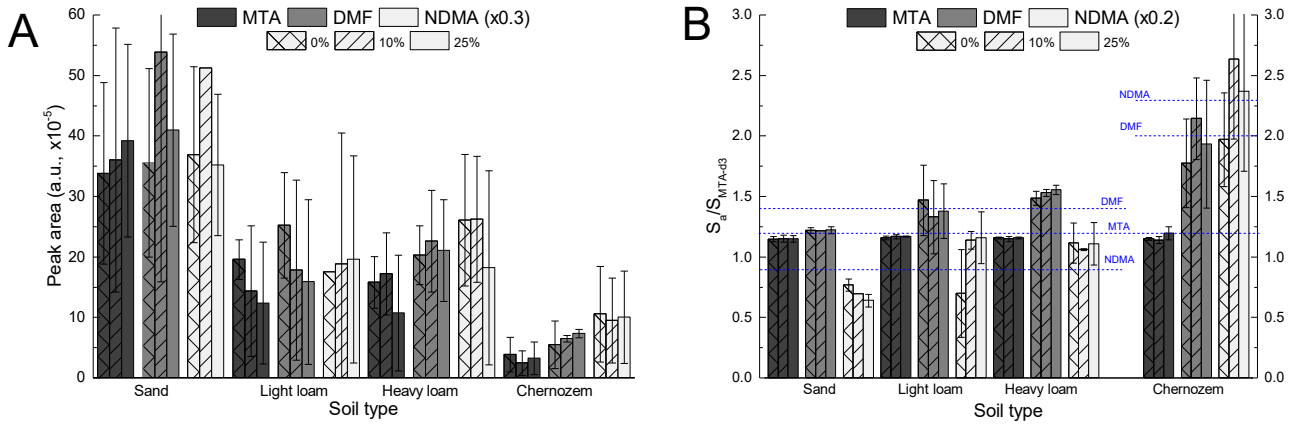
Примечание: S_a – отклик аналита, S_{is} – отклик внутреннего стандарта, C_a – концентрация аналита, C_{is} – концентрация внутреннего стандарта, a – коэффициент наклона прямой зависимости отлика соединения от его концентрации, k – коэффициент наклона прямой зависимости отношений откликов аналита к внутреннему стандарту к отношению концентраций аналита к внутреннему стандарту.

Рисунок 4 – Иллюстрация матричного эффекта на графиках внешней и внутренней стандартной калибровки [110]

Предпочтительный метод к контролю и минимизации матричного эффекта должен быть простым, быстрым, автоматизируемым, недорогим и требовать минимальное количество дополнительных материалов и оборудования. На данном этапе исследования, решено исследовать возможности внутреннего стандарта МТА-*d3* к контролю матричного эффекта при количественной оценке основных продуктов трансформации НДМГ в почве.

3.1.1 Изучение матричного эффекта

Как показали результаты эксперимента, тип и влажность почвы влияют на эффективность ПТФМЭ (рисунок 5). Максимальная эффективность экстракции аналитов наблюдалась для песка (рисунок 5А), а минимальная – для почвы, богатой гумусом (чернозем). Полученные площади пиков МТА, ДМФА и НДМА при анализе песчаной почвы в 16, 10 и 5 раз превышали площади пиков, полученные при анализе чернозема, соответственно. Такая разница в эффективности экстракции аналитов из почвы может существенно снижать правильность их определения по внешним стандартам.



Примечание: масса почвы 1,0 г; экстракционное покрытие 85 мкм Кар/ПДМС; время экстракции 15 мин; температура экстракции 60°С; концентрации аналитов и внутреннего стандарта 1,0 мг/кг.

Рисунок 5 – Влияние типа почвы и влажности (0-25%) на А – отклики МТА, ДМФА и НДМА; Б – соотношения площадей пиков аналитов и внутреннего стандарта *(S_a/S_{MTA-d3})* при анализе методом ПТФМЭ-ГХ-МС

Внутренний стандарт МТА-*d3* обеспечил эффективный контроль матричного эффекта при определении МТА, ДМФА и НДМА в песчаных и суглинистых почвах (рисунок 5В). Полученные соотношения площадей пиков ДМФА и МТА-*d3* (S_{73}/S_{86}) для песка и суглинков составляли 1,3±0,3, а для чернозема - 1,9±0,1. Соотношения площадей пиков МТА и МТА-*d3* (S_{83}/S_{86}) для всех образцов почв составляло 1,2±0,1, что близко к ранее установленным значениям [76]. МТА-*d3* показал меньшую эффективность контроля влияния содержания органического вещества на отклик НДМА. Полученное соотношение площадей пиков НДМА и МТА-*d3* (S_{74}/S_{86}) для песка и суглинков составляло 4,6±0,9, тогда как для чернозема – 12±2. Значительную разницу

значений S_{74}/S_{86} можно объяснить разницей между константами диссоциации НДМА (pK_b = 17,63) и МТА-*d3* (pK_b = 11,7 для МТА). В сравнении с МТА НДМА имеет более низкий потенциал протонирования и менее подвержен адсорбции через ионообменный механизм, который доминирует в почвах с высоким содержанием органического вещества [74]. Увеличение значения S_{73}/S_{86} было менее выраженным, чем S_{74}/S_{86}, поскольку ДМФА имеет более низкое значение pK_b (14,44), чем НДМА.

Таким образом, МТА-*d3* позволяет контролировать матричный эффект при определении МТА, ДМФА и НДМА в песчаных и суглинистых почвах с использованием твердофазной микроэкстракции. Для почв с высоким содержанием органического вещества необходимо построение отдельной калибровочной прямой, в особенности для аналитов с более низким потенциалом протонирования.

3.1.2 Оптимизация параметров ПТФМЭ

Как показано в предыдущем разделе, НДМА и ДМФА не могут быть определены в черноземе с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта. Было принято решение разделить исследуемые почвы на две группы – почвы с высоким/низким содержанием органического вещества. Первая группа включала песчаную и суглинистую почвы с содержанием органического вещества <1%, доминирующие в местах падения ракет-носителей в Центральном Казахстане. Вторая группа включала только чернозем с содержанием органического вещества более 13%, такие почвы распространены на местах падения вблизи космодрома Плесецк (северо-запад России). Целью данного этапа работ была оптимизация параметров ТФМЭ (время и температура экстракции) для точного определения МТА, ДМФА и НДМА. Оптимизация была основана на получении и сравнении тангенсов угла наклона калибровочной прямой (k) методом внутреннего стандарта, построенной с использованием одной точки по формуле (9):

$$k = \frac{S_{is} \cdot m_a}{S_a \cdot m_{is}} \quad (9)$$

где k – соотношение эффективностей экстракции аналита и внутреннего стандарта (из стандартного образца), а также тангенс угла наклона калибровочной прямой (slope); m_a – масса аналита в образце, мг; m_{is} – масса внутреннего стандарта в образце, мг; S_a – площадь пика аналита, у.е.; S_{is} – площадь пика внутреннего стандарта, у.е.

Для установления правильности определения были измерены и сравнены тангенсы угла наклона калибровочной прямой при разных соотношениях m_a/m_{is} (1 и 5).

Было установлено, что параметры ТФМЭ влияют на повторяемость k_{DMF} и k_{NDMA}. ТФМЭ при 60°C в течение 15 мин обеспечила минимальные расхождения k_{DMF} и k_{NDMA} (10 и 8%, соответственно). Наибольшие расхождения k_{DMF} и k_{NDMA} получены при ТФМЭ в течение 1 мин при 80°C (45 и 34%, соответственно). Такое

расхождение может быть вызвано увеличением концентрации воды в газовой фазе над образцом, снижающей эффективность покрытия Кар/ПДМС и увеличивающей конкуренцию за сорбционные места. Расхождение k_{MTA} оставалось ниже 4% при всех исследуемых параметрах ТФМЭ.

Усредненные значения k первой группы почв для МТА, ДМФА и НДМА составили 0,85±0,04, 0,8±0,1, 0,27±0,08, соответственно, при параметрах ТФМЭ 60°С и 15 мин. Наблюдаемая степень извлечения МТА, ДМФА и НДМА в песчаных и суглинистых почвах с использованием в расчетах указанных k находилась в диапазонах 91-111, 84-130 и 65-150%, соответственно. Широкий диапазон наблюдаемой степени извлечения НДМА вызван значимой разницей в найденных концентрациях в песке (65-104%) и суглинках (80-150%). Для приближения наблюдаемой степени извлечения определения к 100%, рекомендуется иметь отдельные калибровочные прямые (тангенсы углов наклона) для различных типов почв. Достигнутые пределы обнаружения (рассчитанные с использованием соотношения сигнал/шум) МТА, ДМФА и НДМА в песчаной почве и суглинках с влажностью 0-25% при оптимизированных условиях составили 0,014, 0,012 и 0,001 мг/кг, соответственно.

Для чернозема экстракция при 80°С в течение 1 мин обеспечила наименьшее различие k_{DMF} и k_{NDMA} (2 и 4%, соответственно) (рисунок 6). При данных параметрах экстракции усредненные k_{MTA}, k_{DMF} и k_{NDMA} составили 0,83±0,07, 0,5±0,1, 0,10±0,03, соответственно. Наблюдаемая степень извлечения МТА, ДМФА и НДМА для этой исследуемой группы находилась в диапазонах 93-118, 72-129 и 62-150%, соответственно.

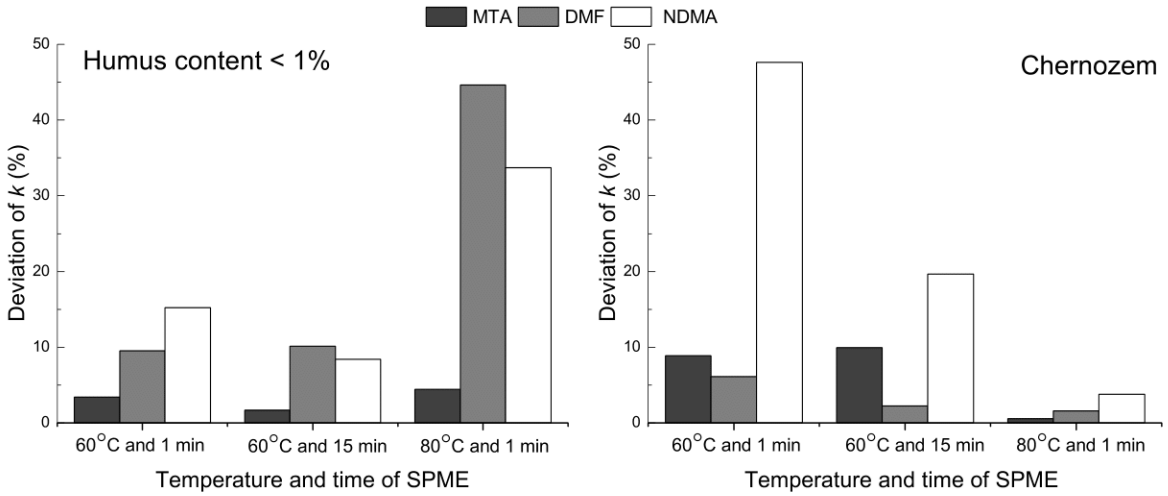
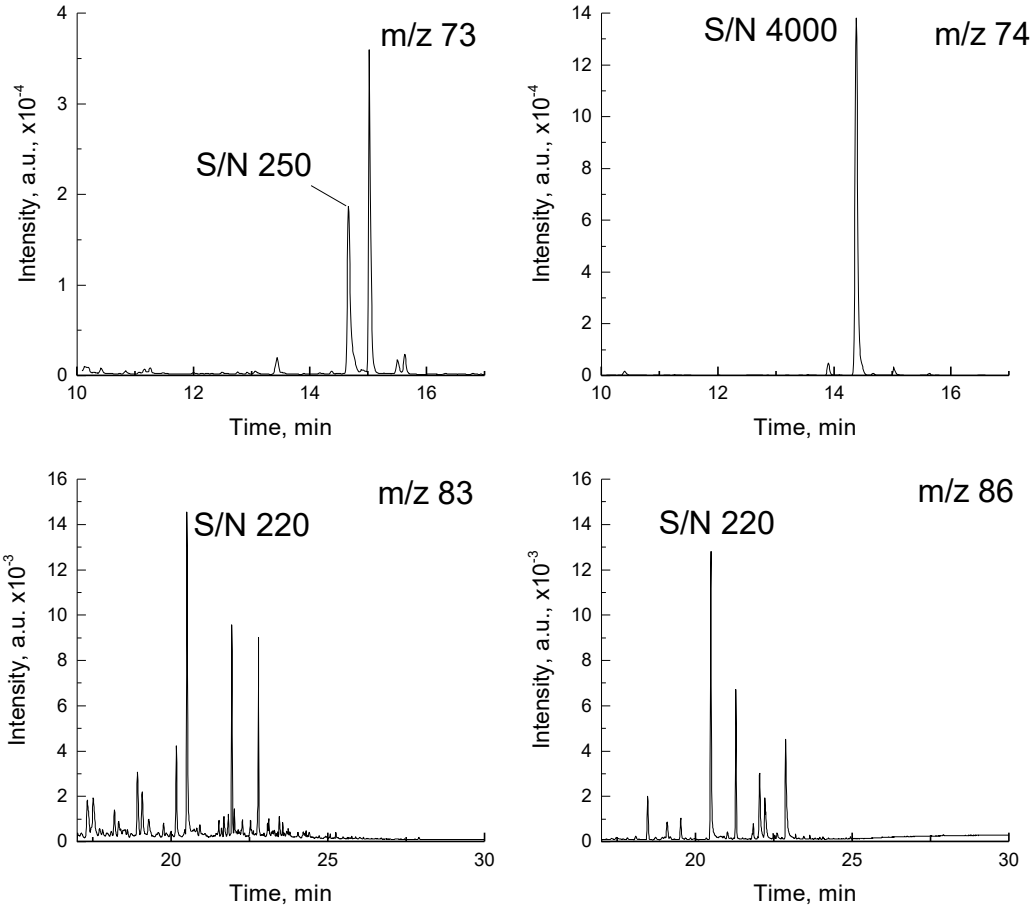


Рисунок 6 – Зависимость отклонения k, усредненного для всех типов почв и влажности (0-25%) при разных m_a/m_{is} от температуры и времени ТФМЭ

3.1.3 Пределы обнаружения разработанной методики

Разработанная методика позволит проводить экспрессные и недорогие по себестоимости анализы. Для определения МТА, ДМФА и НДМА в одном образце почвы понадобится менее 60 мин, большая часть из которых приходится на автоматизированную пробоподготовку и анализ (рисунок В1). Разработанная методика не требует применения токсичных органических растворителей и соответствует принципам «зеленой» аналитической химии.

Пределы обнаружения при параметрах ТФМЭ 60ºС и 15 мин с использованием экстракционного покрытия 85 мкм Кар/ПДМС для МТА, ДМФА и НДМА рассчитывали по полученным данным анализа почвы, богатой органикой, наиболее сильно удерживающей аналиты (рисунок 7). Пределы обнаружения МТА, ДМФА и НДМА составили 14, 12 и 1 мкг/кг, а нижние границы определяемых концентраций – 45, 40 и 3 мкг/кг, соответственно, что на порядок ниже установленных ПДК исследуемых веществ в почве.



Примечание: масса сухой почвы 1,0 г; ПТФМЭ 15 мин при 60°С, 85 мкм Кар/ПДМС; C_a=1,0 мг/кг. ГХ-МС: колонка HP-Innowax (Agilent, США) 30 м х 0,25 мм х 0,250 мкм; программа нагрева: 40ºС (5 мин), 5ºС/мин до 240ºС (10 мин); детектирование в режиме SIM; время сканирования отдельного иона 200 мс.

Рисунок 7 – Хроматограмма чернозема, с концентрацией органического вещества ≥13%, загрязненного продуктами трансформации НДМГ

3.1.4 Апробация разработанной методики

Разработанная методика успешно апробирована на почвенных образцах, отобранных в районе аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» с блоком космических аппаратов «Глонасс-М» (пуск осуществлен 2 июля 2013 года). Концентрации МТА, ДМФА и НДМА определены в 19 образцах загрязненной почвы (таблица 12). Найденные концентрации основного маркера загрязнения, МТА, в образцах почвы, отобранных на следующий день после аварии из центра воронки, составили 150-334 мг/кг. Данные концентрации превышают в 15-33 раза рекомендованную в Казахстане ПДК МТА в почве. Обнаруженные концентрации НДМА в образцах из центра воронки находились в диапазоне 1,52-17,3 мг/кг, что превышает ПДК в 150-1730 раз. Концентрации ДМФА находились в диапазоне 72-152 мг/кг. Максимальные концентрации аналитов наблюдаются на глубине отбора 10-20 см, минимальные в верхнем слое почвы (0-10 см). На глубину до 40 см мигрировало более 70% аналитов. По профилю почвы наибольший миграционный показатель имел НДМА (рисунок 8). Его концентрации равномерно распределены на расстоянии до 230 м от центра воронки.

Образцы, отобранные в 2015 году, характеризуются более низкими концентрациями МТА, НДМА и ДМФА. Их найденные концентрации в образце из центра воронки составляют 79, 6 и 37 мг/кг, соответственно.

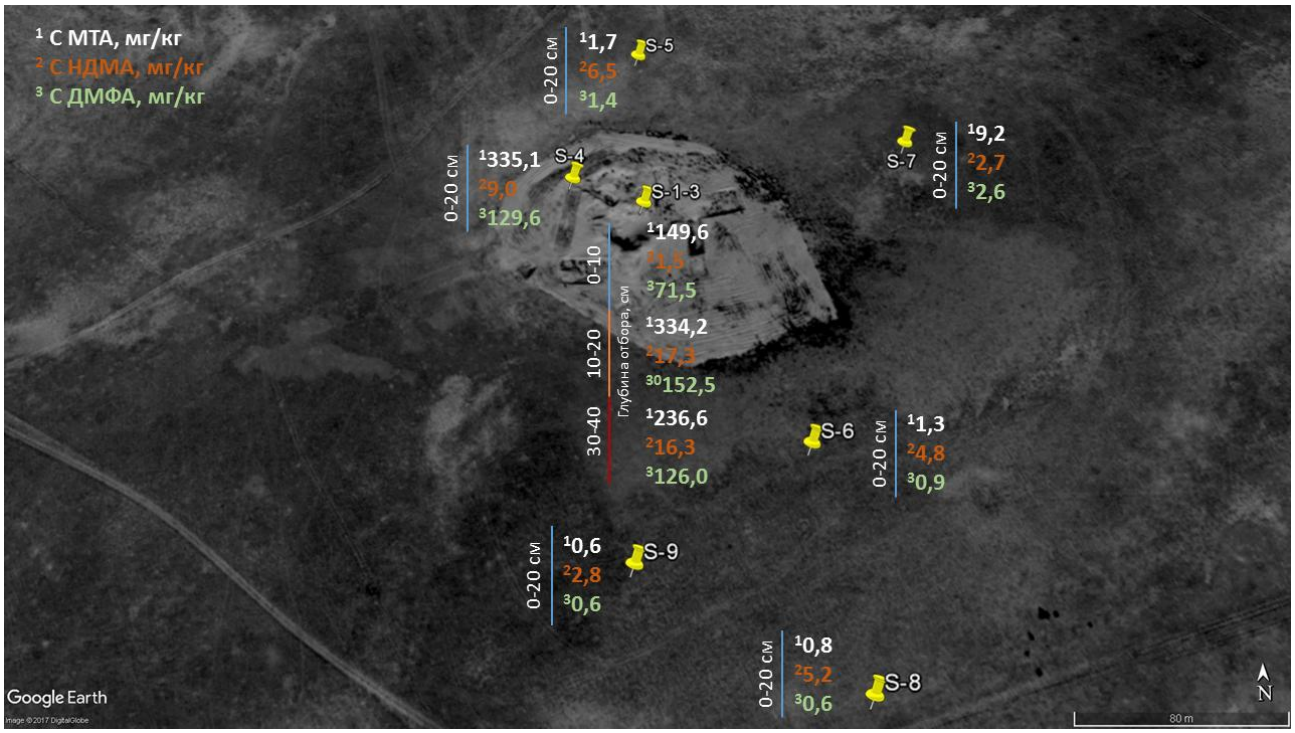


Рисунок 8 – Точки отбора проб почвы, загрязненной ракетным топливом на основе НДМГ (3 июля 2013 г.) и обнаруженные концентрации МТА, НДМА и ДМФА

Таблица 12 – Характеристика точек отбора проб почвы (46°03′38″ с.ш. и 62°59′43″ в.д.) и найденные концентрации основных продуктов трансформации НДМГ

№ на рис. 8	Номер (шифр) пробы	Дата отбора	Глубина отбора, см	Описание места (точки) отбора	Найденные концентрации, мг/кг		
					МТА	НДМА	ДМФА
-	Т-1-1	03.07.2013	0-10	Центр воронки	150±5	1,52±0,04	72±2
-	Т-1-2		10-20	Центр воронки	334±2	17,3±0,5	152±5
S-1-3	Т-1-3		30-40	Центр воронки	237±1	16,5±1,7	126±9
S-4	Т-5		0-20	25 м от центра в СЗ напр.	335±13	9,0±0,6	130±11
S-5	Т-7		0-20	90 м от центра в СЗ напр.	1,68±0,01	6,5±0,1	1,4±0,2
S-6	Т-15		0-20	140 м от центра в ЮВ напр.	1,28±0,04	4,8±0,3	0,89±0,01
S-7	Т-19		0-20	130 м от центра в СВ напр.	9,2±1,8	2,7±0,3	2,6±0,2
S-8	Т-23		0-20	230 м от центра в Ю напр.	0,8±0,4	5,2±1,2	0,6±0,2
S-9	Т-25		0-20	175 м от центра в ЮЗ напр.	0,59±0,02	2,8±0,1	0,62±0,01
-	Т-3	12.06.2015	0-20	16 м от центра в СВ напр.	79±6	5,6±0,4	37±2
-	Т5			25 м от центра в СЗ напр.	68±7	4,8±1,5	33±3
-	Т7			90 м от центрав СЗ напр.	15±2	22±5	13±2
-	Т9			100 м от центра в СЗ напр.	12,8±0,6	14,1±0,7	7,4±0,5
-	Т16			105 м от центра в ЮВ напр	4,7±0,2	15,2±3,4	5,0±0,2
-	Т17			175 м от центра в ЮВ напр.	12,5±0,3	25,8±5,5	13,0±2,8
-	Т19			130 м от центра в СВ напр.	30,5±0,1	37,2±0,1	18,5±3,0
-	Т21			105 м от центра в СВ напр.	15,7±2,6	27,2±4,4	11,2±1,4
-	Т23			230 м от центра в Ю напр.	4,1±0,1	37,9±7,5	11,7±0,2
-	Т25			175 м от центра в ЮЗ напр.	30,4±0,1	30,0±2,2	22,8±1,2
Примечание: масса почвы 1,00 г; концентрация МТА-*d3* 2,5 мг/кг; уравновешивание при 40°С в течение 24 ч; ПТФМЭ 15 мин при 60°С, 85 мкм Кар/ПДМС.							

3.1.5 Заключение по разделу

Таким образом, разработана методика одновременного определения МТА, ДМФА и НДМА в почвах методом ПТФМЭ-ГХ-МС. Показано, что использование МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта позволяет помимо МТА определить ДМФА и НДМА. Установлено, что наиболее близкие к 100% наблюдаемые степени извлечения (МТА: 91-117%, ДМФА: 85-123% и НДМА: 80-120%) обеспечивает температура экстракции 60˚С и время 15 мин. Достигнутые пределы обнаружения МТА, ДМФА и НДМА в почвах при оптимизированных параметрах составляют 14, 12 и 1 мкг/кг, соответственно. Разработанная методика позволит проводить экспрессные и недорогие по себестоимости анализы.

3.2 Разработка методики полуколичественного определения летучих и полулетучих продуктов трансформации НДМГ в почве с использованием реальных загрязненных образцов почвы и жидкостной экстракции для построения калибровки

Предыдущие эксперименты были сосредоточены на трех основных продуктах трансформации НДМГ. Однако, в настоящее время известно более 80 продуктов трансформации (основные из них представлены на рисунке 9 и таблице 5). Определение всех этих соединений в почве с помощью ПТФМЭ может быть осложнено из-за: а) отсутствия и/или высокой стоимости стандартов (чистых соединений), и, б) низкой стабильности аналитов и их деградации во время приготовления стандартных образцов контроля качества и образцов почвы.

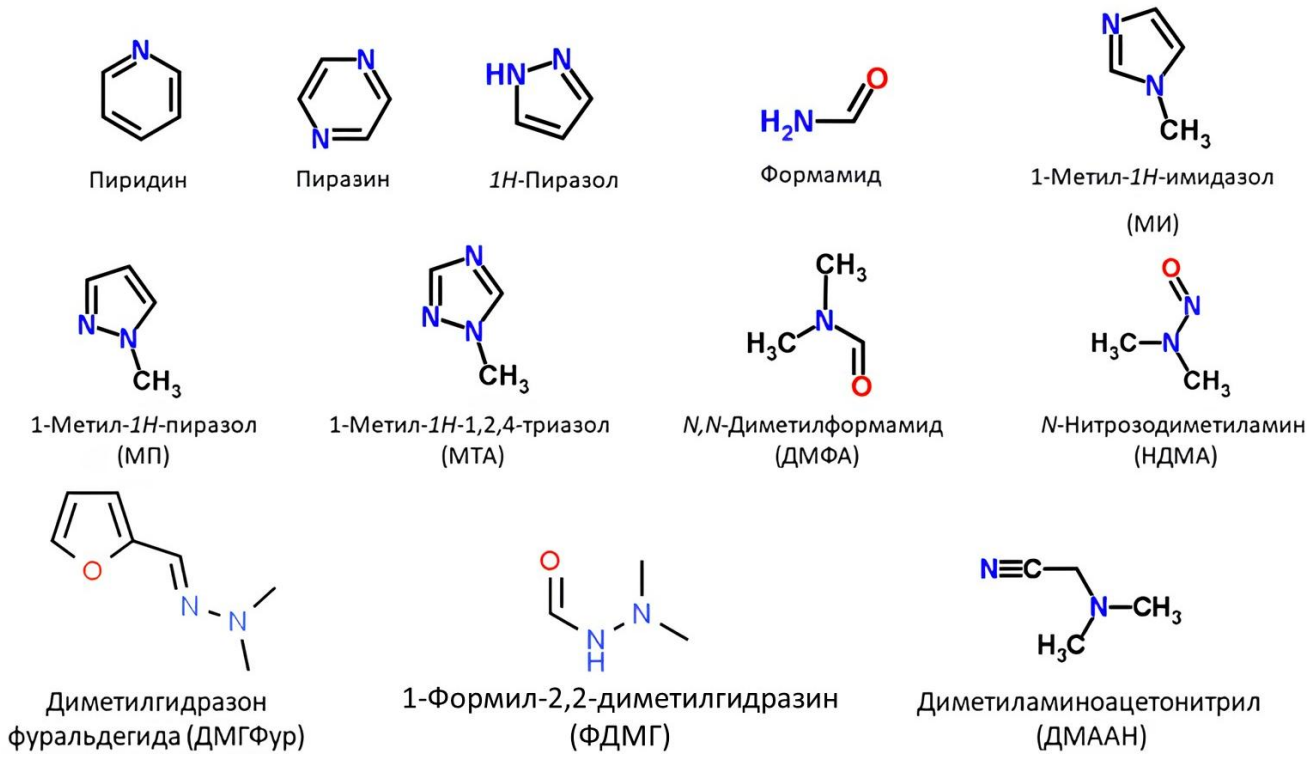


Рисунок 9 – Структуры основных целевых летучих и среднелетучих продуктов трансформации НДМГ

Для определения этих соединений был предложен следующий подход:

1) введение известного количества внутреннего стандарта в >10 случайно выбранных образцов почв;

2) экстракция продуктов трансформации НДМГ органическим растворителем из подготовленных образцов почв;

3) анализ экстрактов на ГХ-МС;

4) определение с использованием калибровочных графиков, полученных с использованием растворов стандартов или соединений, имеющих сходную химическую структуру в органическом растворителе;

5) анализ ранее выбранных образцов почв с заранее внесенным внутренним стандартом с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС;

6) получение калибровочных графиков зависимости соотношений интенсивностей сигналов аналита и внутреннего стандарта с помощью ПТФМЭ-ГХ-МС от концентрации аналита, определенной экстракцией растворителем и ГХ-МС;

7) оценка примерных концентраций продуктов трансформации с использованием соотношений интенсивности аналита и внутреннего стандарта, измеренных с помощью ПТФМЭ-ГХ-МС, и полученных корреляционных графиков.

Целью данного эксперимента было проверить возможности применения предложенного подхода к оценке примерных концентраций 1,3-диметил-*1H*-1,2,4-триазола (ДМТА), ДМААН, ФДМГ и других продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием различных параметров экстракции.

Для высокой надежности линии корреляции было проанализировано 10 почв в двух параллелях разной природы, влажности и с широким диапазоном концентраций продуктов трансформации НДМГ. Исследования проводили на реальных и модельных образцах. Реальные образцы почв отобраны с места падения ракеты-носителя «Протон-М» в Центральном Казахстане (координаты 46°03′36.8″ с.ш. и 62°59′43.94″ в.д.). Модельные образцы почв 1-5 готовили путем искусственного загрязнения песка, легкого и тяжелого суглинка. Образцы 8-10 отобраны с эпицентра кратера вскоре после аварии, 3 июля 2013. Образцы 6-7 отобраны в сентябре 2014 года после процедуры детоксикации.

Экстракцию образцов почв проводили двумя способами, классическим, т.е. экстракцией органическим растворителем, и с использованием ТФМЭ. В качестве экстрагента использовали метанол, так как он обеспечивает наибольшие степени извлечения продуктов трансформации НДМГ. ТФМЭ проводили при разных исследуемых параметрах: 40°C и 5 мин, 60°C и 1 мин, 60°C и 5 мин, 80°C и 1 мин, а также с добавлением избытка воды при 80°C и 5 мин волокном 85 мкм Кар/ПДМС.

Для расчета концентрации, контроля потерь при экстракции метанолом, чувствительности детектора использован метод внутреннего стандарта, в качестве которого выступал МТА-*d3*. Калибровочная зависимость строились путем прямого ввода в ГХ метанольных растворов продуктов трансформации (МТА, НДМА,ФДМГ, ДМФА, ДМААН) с концентрацией в диапазоне 0,10-19,2 мг/л, содержащих МТА-*d3* в количестве 2,26 мг/л. Минимальный коэффициент детерминации полученных калибровочных прямых составлял 0,9990 (таблица Б1). Для всех исследуемых пиразолов и ДМТА использован тангенс угла наклона, полученный для МТА. Найденные концентрации аналитов в исследуемых образцах почвы указаны в таблицах Б2-Б7 .

3.2.1 Корреляция отношений откликов ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ к МТА-*d3*

Полученные отношения откликов ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ к отклику внутреннего стандарта (МТА-*d3*) коррелировали с концентрацией этих аналитов, определенной с помощью экстракции

растворителем (рисунок 10). Скорректированные коэффициенты детерминации R^2 (*Adj.* R^2), полученные при разных температурах и времени ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* находились в диапазоне 0,73-0,99 (таблица 13), а без использования внутреннего стандарта 0,12-0,99 (таблица 14).

При использовании МТА-*d3* время и температура ПТФМЭ, добавление избытка воды не оказали существенного влияния на коэффициенты детерминации большинства корреляционных прямых и ОСО тангенсов углов их наклона. Только для ДМААН *Adj.* R^2 снизился с 0,96 до 0,73 с увеличением времени ПТФМЭ с 1 до 5 мин при 60°C. ОСО тангенсов угла наклона для НДМА и ФДМГ не превышали 10%, для МТА, ДМТА и ДМФА – 3% (таблица 15).

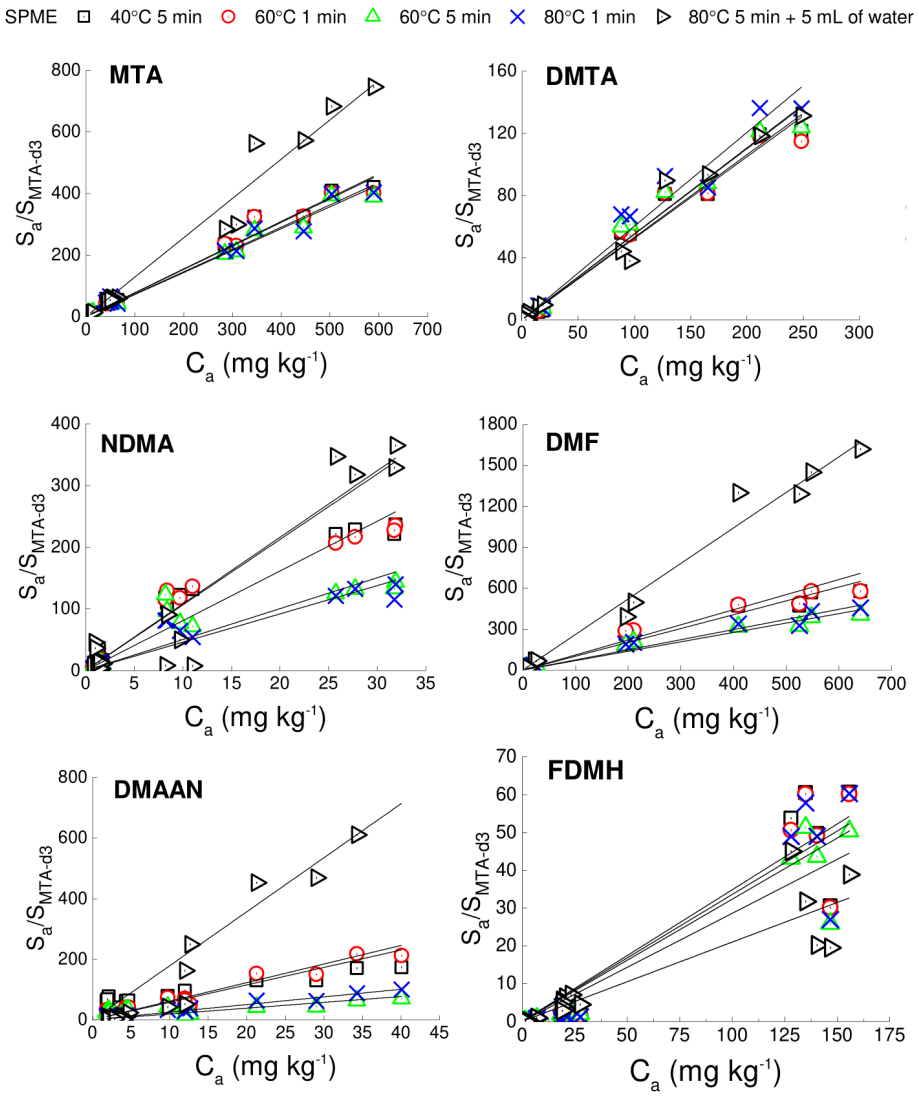


Рисунок 10 – Корреляция между концентрациями продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы, определенными с использованием экстракции растворителем (C_a), и полученными соотношениями откликов аналитов и МТА-d3 ($S_a/S_{MTA\text{-}d3}$) с использованием ПТФМЭ при разных комбинациях температуры и времени

Таблица 13 – Полученные скорректированные коэффициенты детерминации зависимости отношения откликов аналита к внутреннему стандарту, полученным при разных температуре и времени ПТФМЭ, к концентрации аналита, найденной с использованием экстракции растворителем и калибровки методом внутреннего стандарта

Соединение	Коэффициент детерминации скорректированный (Adj. R^2) при разных температурах и времени ПТФМЭ				
	40°C 5 мин	60°C 1 мин	60°C 5 мин	80°C 1 мин	80°C 5 мин + 5 мл воды
ДМААН	0,8674	0,9591	0,7267	0,9651	0,9124
1-Метил-*1H*-пиразол	0,5526	0,6401	0,6174	0,7424	0,8099
1,3-Диметил-*1H*-пиразол	0,0642	0,0941	0,0623	0,1187	0,2914
НДМА	0,9558	0,9525	0,8817	0,9341	0,9610
ДМФА	0,9832	0,9784	0,9790	0,9820	0,9900
1,4-Диметил-*1H*-пиразол	0,4946	0,4922	0,3621	0,2890	0,2523
1,5-Диметил-*1H*-пиразол	0,5202	0,5826	0,5417	0,5699	0,7807
МТА	0,9902	0,9872	0,9896	0,9852	0,9811
ДМТА	0,9886	0,9842	0,9882	0,9820	0,9863
ФДМГ	0,8813	0,8881	0,8822	0,8683	0,8333

Таблица 14 – Полученные скорректированные коэффициенты детерминации зависимости откликов аналита, полученных при разных температуре и времени ПТФМЭ, к концентрации аналита, найденной с использованием экстракции растворителем и внешней калибровки

Соединение	Коэффициент детерминации скорректированный (Adj. R^2) при разных температурах и времени ПТФМЭ				
	40°C 5 мин	60°C 1 мин	60°C 5 мин	80°C 1 мин	80°C 5 мин + 5 мл воды
ДМААН	0,4119	0,6853	0,1200	0,4264	0,9647
1-Метил-*1H*-пиразол	0,4481	0,6166	0,5062	0,6693	0,6723
1,3-Диметил-*1H*-пиразол	0,0730	0,1402	0,1087	0,2959	0,1320
НДМА	0,8362	0,8965	0,7919	0,8279	0,9164
ДМФА	0,7049	0,7546	0,6129	0,7066	0,7950
1,4-Диметил-*1H*-пиразол	-0,0310	0,0294	-0,0249	0,2361	0,0372
1,5-Диметил-*1H*-пиразол	0,4456	0,4565	0,7668	0,6680	0,7656
МТА	0,8587	0,9034	0,7617	0,8322	0,9387
ДМТА	0,9025	0,9148	0,8369	0,8507	0,9508
ФДМГ	0,8368	0,8507	0,8247	0,8213	0,6344

Таблица 15 – Полученные тангенсы угла наклона корреляционной прямой зависимости отношения откликов аналита к внутреннему стандарту, полученным при разных температуре и времени ПТФМЭ при использовании внутреннего стандарта МТА-*d3*

Соединение	Тангенсы угла наклона корреляционных прямы, полученных при разных температурах и времени ПТФМЭ с относительным стандартным отклонением (%)				
	40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
ДМААН	2,85 (9)	2,63 (5)	0,92 (14)	1,15 (4)	7,80 (7)
1-Метил-*1H*-пиразол	30,71 (20)	21,46 (17)	20,26 (17)	21,86 (13)	18,07 (11)
1,3-Диметил-*1H*-пиразол	0,77 (65)	0,63 (57)	0,60 (66)	0,71 (52)	1,63 (33)
НДМА	4,02 (5)	3,05 (5)	1,90 (8)	1,73 (6)	4,16 (5)
ДМФА	0,41 (3)	0,38 (3)	0,26 (3)	0,28 (3)	0,97 (2)
1,4-Диметил-*1H*-пиразол	4,71 (22)	3,05 (22)	3,27 (28)	3,03 (33)	4,75 (36)
1,5-Диметил-*1H*-пиразол	1,55 (21)	1,20 (19)	1,35 (20)	1,21 (19)	2,79 (12)
МТА	0,34 (2)	0,34 (3)	0,32 (2)	0,32 (3)	0,57 (3)
ДМТА	0,24 (2)	0,23 (3)	0,25 (2)	0,27 (3)	0,25 (3)
ФДМГ	0,09 (8)	0,09 (8)	0,08 (8)	0,09 (9)	0,06 (10)

Внутренний стандарт (МТА-*d3*) предусматривал уменьшение ОСО тангенсов угла наклона корреляционных прямых ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ (рисунок 11). При использовании МТА-*d3* максимальные ОСО (%) тангенсов угла наклона снизились с 51 до 14%. ОСО тенгенсов углов наклонов прямой для НДМА, ДМФА, МТА и ДМТА снизились с 11, 17, 12 и 10 до 8, 4, 3 и 3%, соответственно.

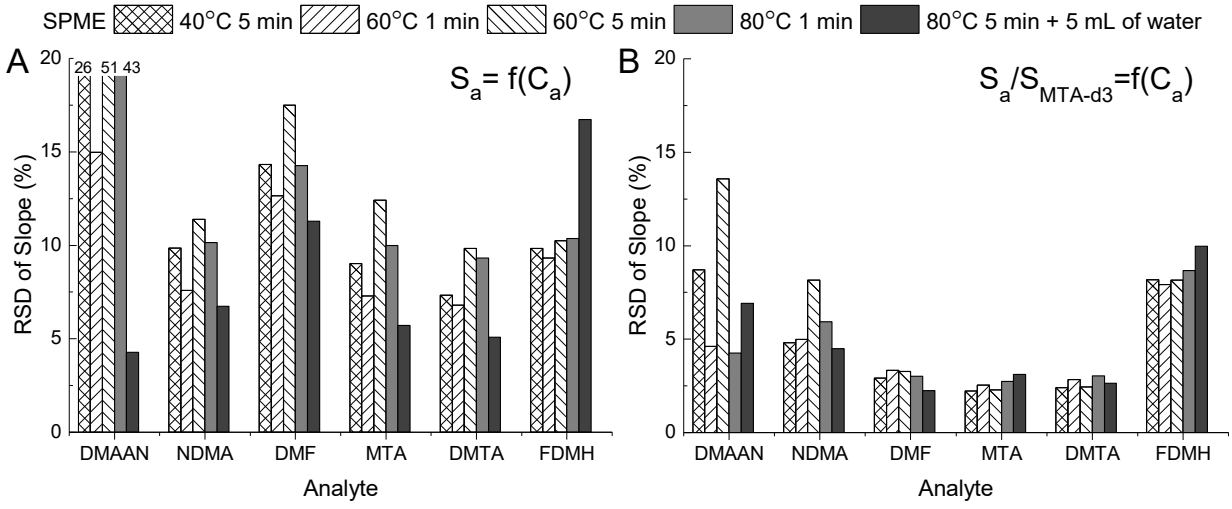


Рисунок 11 – Зависимость ОСО (%) тангенсов углов наклона корреляционных прямых, построенных с МТА-*d3* и без него

ПТФМЭ при 60°C в течение 1 мин были выбраны в качестве оптимальных условий, которые показали наибольшую правильность определения (таблица 16). Наблюдаемая степень извлечения ДМААН, ДМФА, НДМА, МТА и ДМТА находилась в диапазоне 53-267%, что приемлемо для полуколичественной оценки концентраций. Найденные концентрации ФДМГ оказались значительно занижены в модельных образцах (в 2-5 раз), при этом в реальных трех образцах почвы, где номинальная концентрация ФДМГ находилась в диапазоне 125-165 мг/мг, найденная варьировалась от 91 до 192 мг/кг, показывая наблюдаемую степень извлечения в диапазоне 19-144%. Проанализированные калибровочные образцы содержали концентрации ФДМГ, неравномерно распределенные по линейному диапазону концентраций (рисунок 10). Применяя предлагаемый подход к калибровке, лаборатории необходимо накапливать образцы с известными концентрациями различного уровня. Нижние границы определяемых концентраций ДМААН, ДМФА, НДМА, МТА и ДМТА соответствуют 4, 4, 1, 10 и 6 мг/кг (таблица 16).

Таблица 16 – Параметры разработанной методики полуколичественного определения продуктов трансформации НДМГ в почве методом ПТФМЭ-ГХ-МС с использованием реальных загрязненных образцов почвы и жидкостной экстракции для построения калибровки

Соединение	Линейный диапазон, мг/кг	R^2	k	Наблюдаемая степень извлечения, %	Нижняя граница определяемых концентраций, мг/кг
ДМААН	4-31	0,9591	2,63	70-159	4
ДМФА	4-577	0,9525	0,38	89-267	4
НДМА	1-25	0,9784	3,05	53-191	1
МТА	10-592	0,9872	0,34	89-136	10
ДМТА	6-250	0,9842	0,23	75-123	6
ФДМГ	3-165	0,8881	0,09	19-144	3
Примечание: ПТФМЭ при 60°C в течение 1 мин; k – тангенс угла наклона прямой, R^2 – коэффициент детерминации прямой.					

Полученные соотношения откликов пиразолов и внутреннего стандарта не коррелировали с их концентрациями в почве, так как, по-видимому, параметры ПТФМЭ и экстракции растворителем были недостаточно оптимизированы для определения всех аналитов, и/или концентрации во всех образцах не превышали 2 мг/кг. Только при добавлении избытка воды матричный эффект снизился для 1-метил-*1H*-пиразола и 1,5-диметил-*1H*-пиразола. Скорректированный R^2 их корреляционной прямой увеличился с 0,74 и 0,59 до 0,81 и 0,78, соответственно. Другие анализируемые вещества (таблица 6) не были обнаружены в большинстве проанализированных образцов с использованием экстракции растворителем и/или ПТФМЭ.

3.2.2 Заключение по разделу

В ходе данного этапа исследований установлено, что:

– полученные отношения откликов ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ к МТА-*d3* коррелировали с найденными концентрациями аналитов в пробах почвы. Скорректированные коэффициенты детерминации (Adj. R^2) находились в диапазоне 0,73-0,99;

– время и температура ПТФМЭ не влияли на качество корреляционных прямых для НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА и ФДМГ;

– внесение избытка воды увеличивало разброс данных, однако позволило контролировать матричный эффект при экстракции 1-метил-*1H*-пиразола и 1,5-диметил-*1H*-пиразола;

– предложенный подход позволяет оценить приблизительные концентрации ДМААН, НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА с использованием МТА-*d3* в качестве внутреннего стандарта с наблюдаемой степенью извлечения в диапазоне 57-267% и нижней границей определяемых концентраций 1-10 мг/кг.

– предложенный подход может быть рекомендован для оценки приблизительных концентраций нестабильных продуктов трансформации и соединений, для которых стандарты недоступны; тем не менее, ПТФМЭ и экстракция растворителем должны быть тщательнее оптимизированы для количественного определения всех аналитов.

3.3 Разработка и апробация методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием калибровки методом добавок с добавлением внутреннего стандарта

Как было показано в предыдущих разделах, матричный эффект приводит к снижению правильности определения продуктов трансформации НДМГ. Подход на основе внутреннего стандарта не обеспечивает эффективного контроля матричного эффекта для определения всех продуктов трансформации из-за множества факторов, влияющих на распределение аналитов между почвой и газовой фазой над образцом. Калибровка методом добавок должна обеспечить лучший контроль матричного эффекта, чем калибровка методом внутреннего стандарта, поскольку свойства добавленных аналитов аналогичны свойствам аналитов, уже присутствующих в образцах [110]. Однако для надлежащей правильности одного анализа требуется большее количество калибровочных образцов. Для повышения правильности калибровку методом добавок можно комбинировать с внутренним стандартом [127,134]. Целью этого этапа исследований был выбор наиболее эффективного метода количественной оценки для оптимизированного метода, основанного на ПТФМЭ, путем сравнения результатов количественной оценки с методом, основанным на ускоренной экстракции растворителем [74]. Однако, вместе с этим были изучены возможности тандемной масс-спектрометрии и химической ионизации для повышения чувствительности и селективности метода.

3.3.1 Применение режима мониторинга заданных реакций в тандемном масс-спектрометрическом детектировании продуктов трансформации НДМГ

Одним из недостатков при анализе образцов со сложной матрицей методом ПТФМЭ-ГХ-МС является низкая селективность и высокий уровень шума хроматограмм для некоторых *m/z*. Например, хроматограмма, полученная при анализе почвы, с высоким содержанием гумуса методом ПТФМЭ-ГХ-МС в режиме сканирования по *m/z* 83, соответствующему МТА (раздел 3.1.3, рисунок 7), содержит свыше 10 пиков в отрезке хроматограммы, равном 1 мин. Таким образом высока вероятность наложения пика аналита и пика матрицы, что приводит к увеличению площади пика основного иона, снижая правильность метода.

Преимуществом тандемной масс-спектрометрии в режиме мониторинга множественных реакций является возможность выбора наиболее специфичных реакций, активированных соударениями (рисунок 12). За счет этого чувствительность, селективность и правильность метода могут существенно улучшиться.

Инструментальные пределы обнаружения ГХ-МС с ионизацией электронами и последующим детектированием в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) основных продуктов трансформации НДМГ находятся на уровне 4-25 пг (таблица 17), что соответствует литературным данным [72,73]. За счет применения тандемной масс-спектрометрии возможно достигнуть более низкие пределы (0,3-2,2 пг) [69].

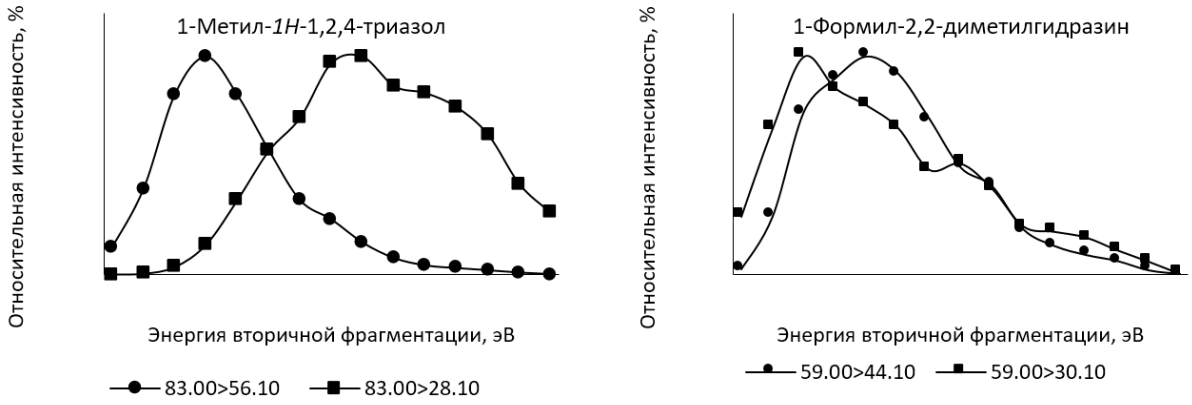


Рисунок 1 – Пример полученных графиков зависимости интенсивности сигнала от величины энергии вторичной фрагментации

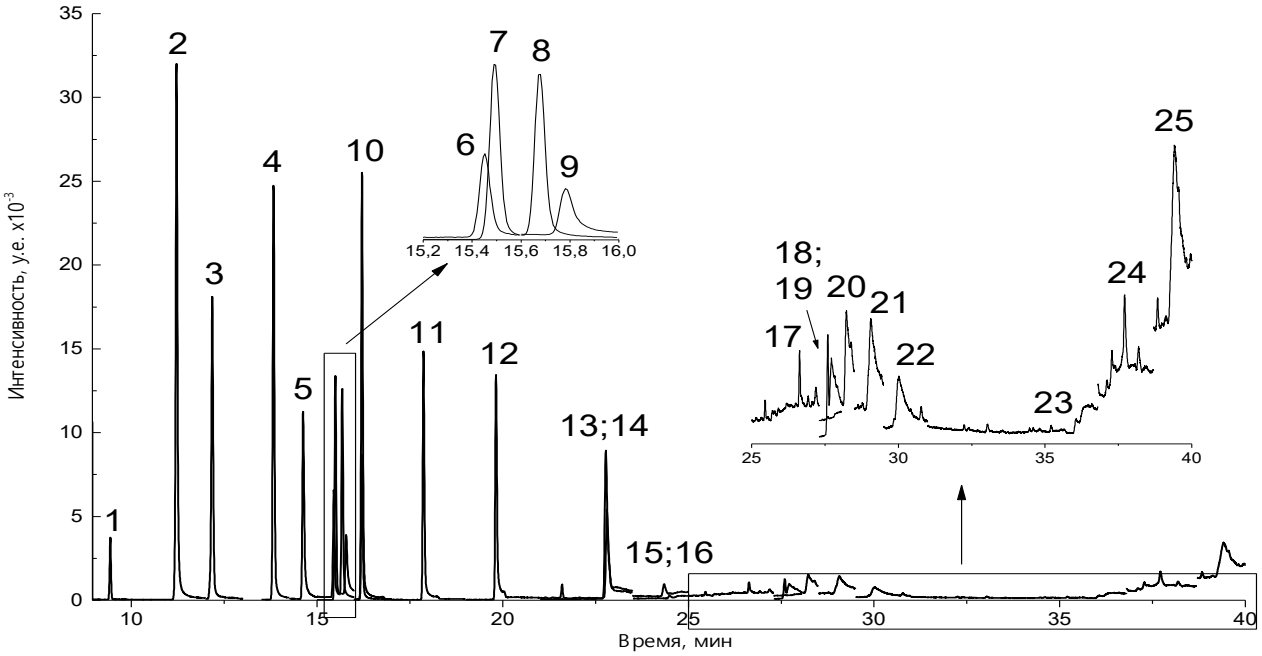
Таблица 17 – Достигнутые пределы обнаружения масс-спектрометрического детектора с ионизацией электронами (раздел 2.2.1, ГХ-МС 6890N/5975C)

Соединение	Основной *m/z*	Время сканирования, мс	Предел обнаружения МС (SIM), пг	Предел определения МС (SIM), пг	Предел обнаружения МС/МС, пг [69]
ДМААН	83	200	5	16	-
НДМА	74	200	4	13	0,3
ДМФА	74	200	15	50	0,9
МТА	83	200	5	15	0,4
МТА-*d3*	86	200	14	46	-
ФДМГ	59	200	23	78	2,2

Достигнутые инструментальные пределы обнаружения ГХ-МС/МС с ионизацией электронами основных продуктов трансформации НДМГ при условии ввода пробы при делении потока 2:1 находятся в диапазоне 0,1-268 пг (таблица 18). Пределы обнаружения ниже 1 пг достигнуты для большинства аналитов (соединения 1-14 и 25 из таблицы 18). Дополнительно снизить пределы обнаружения возможно за счет оптимизации параметров ввода образца, например, исключением деления потока и вводом образца при повышенном давлении. Улучшить форму газохроматографических пиков и сузить ширину на полувысоте при использовании режима ввода образца без деления потока возможно, применяя криогенное фокусирование [8].

Высокие пределы обнаружения пиразолов и имидазолов (8-76 пг) объяснимы тем, что полученные пики имели достаточно большое значение ширины пика на полувысоте (рисунок 13). Вероятно, используемая хроматографическая колонка HP-INNOWax (0,25 мм х 30 м с толщиной пленки 0,25 мкм) не подходит для разделения имидазолов и пиразолов. Приведенные пределы обнаружения данных соединений (таблица 18) достигнуты с использованием колонки HP-INNOWax (0,25 мкм х 0,25 мм х 30 м) и программы десорбции: начальная 170ºС, нагрев со скоростью 15ºС до 300ºС с выдержкой 5 мин.

Для детектирования формамида, *N*-метилформамида (МФА), а также ФДМГ, обладающими наиболее интенсивными ионами в масс-спектре с *m/z* 45, 59 и 59 необходим более «мягкий» тип ионизации. С использованием электронной ионизации достигнуты пределы обнаружения детектора 268, 11 и 39 пг, соответственно.



Примечание: вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; программа десорбции: начальная 170ºС, нагрев со скоростью 15ºС до 300ºС с выдержкой 5 мин; колонка HP-INNOWAX (0,25 мкм х 0,25 мм х 30 м); программа термостата колонок: начальная температура 40°С (5 мин), нагрев со скоростью 5°С/с до 230°С; настройка МС/МС согласно таблице 18.

Рисунок 13 – Хроматограмма, полученная при анализе рабочего раствора аналитов в ацетонитриле с концентрацией 1 мг/л

Таблица 18 – Программа МС/МС детектирования с электронной ионизацией в режиме мониторинга множественных реакций с рассчитанными пределами обнаружения детектора

№	RT, мин	Соединение	Время сканирования, мс	Ион-предшественник, *m/z*	Ион-продукт, *m/z* (количественный)	Энергия вторичной фрагментации, эВ	Ион-продукт, *m/z* (качественный)	Энергия вторичной фрагментации, эВ	Соотношение интенсивностей	Предел обнаружения детектора, пг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	9,4	1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	200	116,0	72,1	7	44,1	9	61	0,8
2	11,1	Пиридин	200	79,0	52,1	17	50,1	25	12	0,1
3	12,0	Пиразин	200	80,0	53,0	12	26,0	20	43	0,2
4	13,6	2-Метилпиразин	200	94,0	67,0	12	26,0	24	26	0,2
5	14,5	3-Метилпиридин	200	93,0	66,1	13	40,1	23	57	0,4
6	15,4	*N*-Нитрозодиметиламин	200	74,0	44,1	7	42,1	19	45	0,7
7	15,4	2,5-Диметилпиразин	200	108,0	42,0	18	81,1	10	62	0,3
8	15,6	2,6-Диметилпиразин	200	108,0	42,0	18	81,1	10	73	0,4
9	15,8	*N,N*-Диметилформамид	200	73,0	44,1	9	58,1	9	33	0,2
10	16,2	2,3-Диметилпиразин	200	108,0	67,0	12	26,0	10	30	0,2
11	17,8	2,3,5-Триметилпиразин	200	122,0	42,0	18	81,1	10	53	0,3
12	19,8	2,3,5,6-Тетраметилпиразин	200	136,0	54,0	18	39,1	26	66	0,3
13	22,8	1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	200	83,0	56,1	9	28,1	19	26	0,5
14	22,8	1-Тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол	200	86,0	59,1	9	30,1	19	21	0,9
15	23,7	*N*-Метилформамид	200	59,0	30,1	9	28,1	27	4	11,2
16	23,9	1-Формил-2,2-диметилгидразин	200	59,0	44,1	11	30,1	7	51	39,0
17	25,8	1-Метил-*1H*-имидазол	200	82,0	55,1	9	42,1	17	73,9	13,7
18	27,5	Диметилгидразон 2-фуральдегида	200	138,0	95,2	17	81,1	13	53,3	6,3

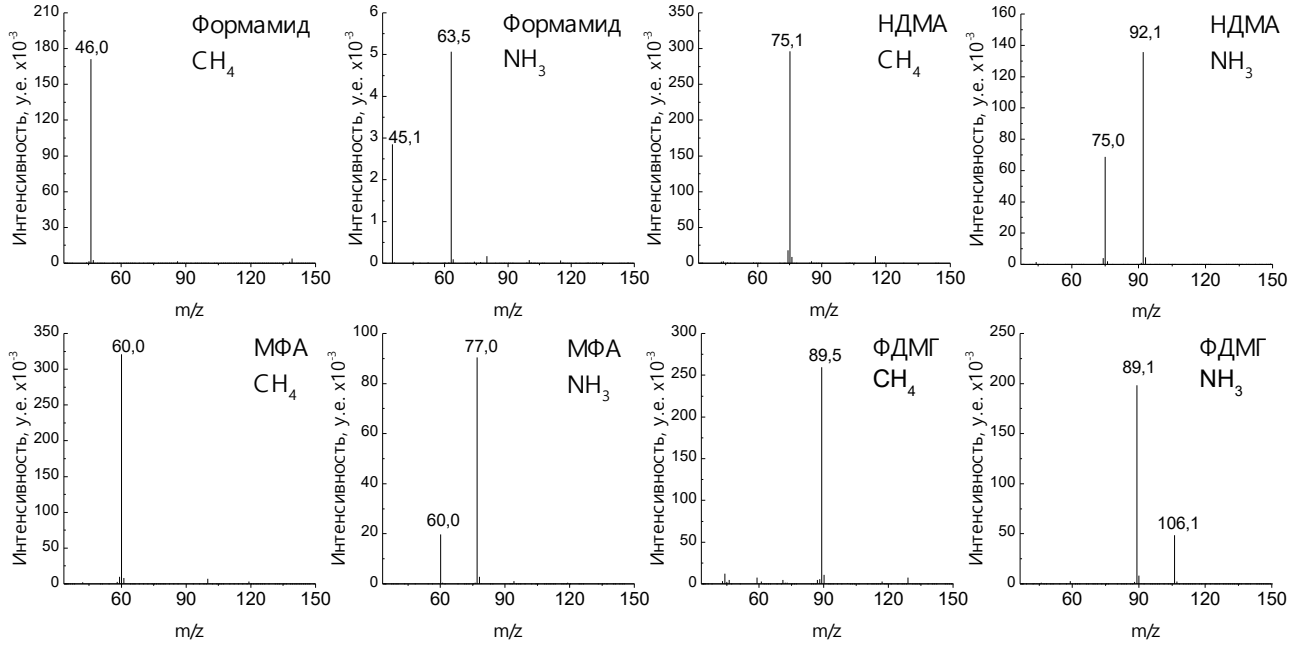
Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
19	27,5	Формамид	200	45,0	29,1	17	41,0	27	14	267,9
20	28,2	*1H*-Пиразол	200	68,0	41,1	13	28,1	19	34	10,6
21	28,9	3-Метил-*1H*-пиразол	200	82,0	55,1	11	53,1	17	48	8,3
22	29,9	3,5-Диметилпиразол	200	96,0	54,1	19	41,1	25	71	13,5
23	36,0	2-Этил-*1H*-имидазол	200	95,0	42,1	17	54,1	17	14	76,5
24	37,2	*1H*-Имидазол	200	68,0	41,1	17	28,1	17	15	9,0
25	39,3	*1H*-1,2,4-Триазол	200	69,0	42,1	9	28,1	23	8	0,8
Примечание: энергия электронов 70 эВ; температура источника ионов 230°С, интерфейса 250°С; вторичная фрагментация аргоном (200 кПа); задержка растворителя 8 мин.										

3.3.2 Применение химической ионизации для последующего тандемного масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ

3.3.2.1 Выбор газа-реагента

В результате полученных данных наиболее эффективным газом-реагентом является метан (рисунок 14). Протонированная молекула формамида $[M+H]^+$ *(m/z* 46), полученная в результате реакции с ионом-реагентом метана интенсивнее иона формамида $[M+NH_4]^+$ (*m/z* 63), образованного в результате реакции с ионом-реагентом аммиака в 35 раз. Протонированные молекулы НДМА, ДМФА, МФА и ФДМГ (*m/z* 75, 74, 60 и 89), полученные при использовании метана интенсивнее ионов $[M+NH_4]^+$ (*m/z* 92, 91, 77, 106) в 2-5 раз. Молекула ФДМГ при использовании аммиака в 4 раза интенсивнее образует протонированную молекулу (*m/z* 89), чем ион $[M+NH_4]^+$. Для остальных аналитов изменение газа-реагента не повлияло на интенсивность пиков основных ионов. Таким образом, для дальнейшей оптимизации химической ионизации выбран метан в качестве газа-реагента.



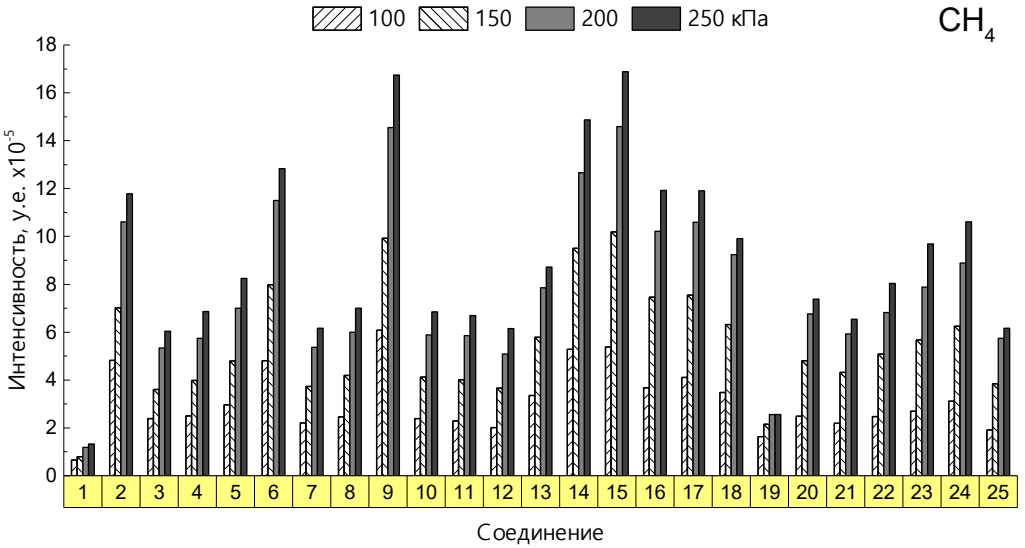
Примечание: концентрации аналитов 100 мг/л; вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; давление газа-реагента 250 кПа; напряжение на источнике ионов 70 В; температуры источника ионов и интерфейса 200 и 250ºС, соответственно.

Рисунок 14 – Полученные масс-спектры формамида, НДМА, МФА, ФДМГ при использовании метана и аммиака в качестве газа-реагента для химической ионизации

3.3.2.2 Влияние давления газа-реагента на интенсивность сигнала

С увеличением давления метана со 100 до 200 кПа возрастают площади пиков всех аналитов (рисунок 15). Соединения 2,3,5-триметилпиразин (соединение 11 на рисунке 15), 2,3,5,6-тетраметилпиразин (12), формамиды (15, 18), ФДМГ (16), имидазолы (17, 23, 24), пиразолы (20, 21, 22) и *1H*-1,2,4-триазол (25) увеличили отклики в 1,5-2 раза. Дальнейшее увеличение давления с 200 до

250 кПа привело к возрастанию откликов в среднем на 20%. Наименьшее увеличение отклика наблюдается для диметилгидразона 2-фуральдегида (соединение 19 на рисунке 15), для которого дальнейшее увеличение давления газа-реагента до 250 кПа не оказало эффекта. Таким образом, принято решение использовать давление газа-реагента равное 250 кПа.



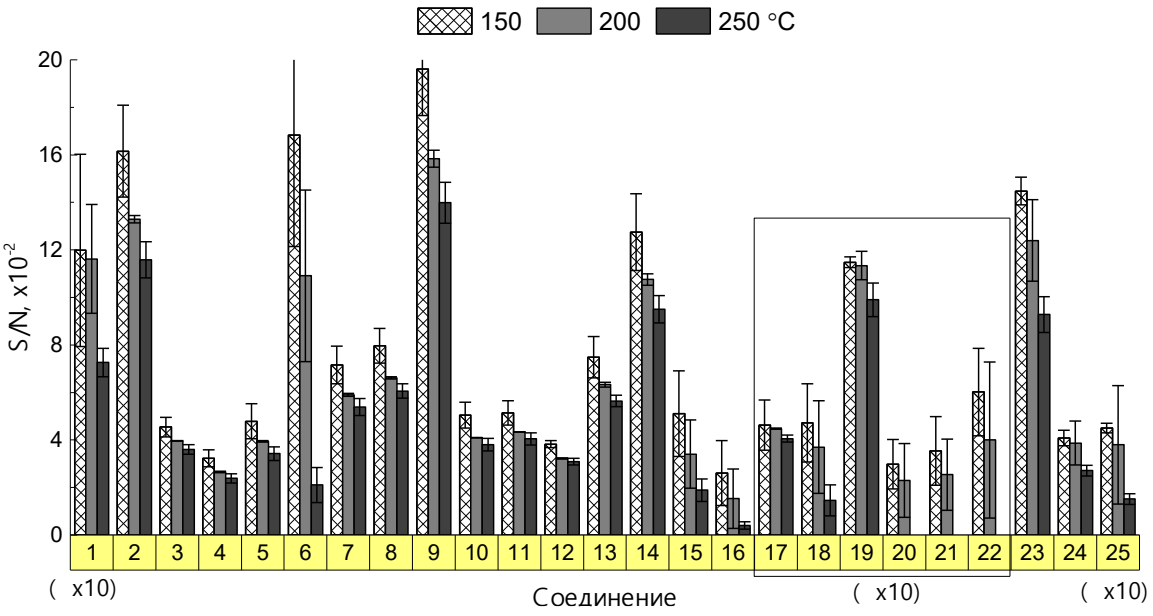
Примечание: концентрация рабочего раствора 100 мг/л; вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; газ-реагент метан; напряжение на источнике ионов 70 В; температуры источника ионов и интерфейса 200 и 250ºС, соответственно; нумерация соединений согласно таблице 19.

Рисунок 15 – Влияние давления газа-реагента на интенсивность сигнала основного иона аналита

3.3.2.3 Влияние температуры источника ионов на отношение сигнала к шуму

Температура источника ионов влияет на степень фрагментации газа-реагента и соотношение основных ионов-реагентов. При температуре источника ионов 250ºС не обнаружены пики *1H*-пиразола, 3-метил-*1H*-пиразола и 3,5-диметилпиразола, так как, по-видимому, при данной температуре более интенсивно происходит образование ионов $[M+C_2H_5]^+$ с *m/z* 97, 111 и 125, соответственно. При высоких температурах источника ионов возможна частичная фрагментация молекул аналита.

Снижение температуры источника ионов привело к увеличению интенсивности сигнала продукт-ионов с сохранением низкого уровня шума (рисунок 16) для всех детектируемых реакций. Таким образом, для дальнейших экспериментов выбрана температура источника ионов 150ºС.



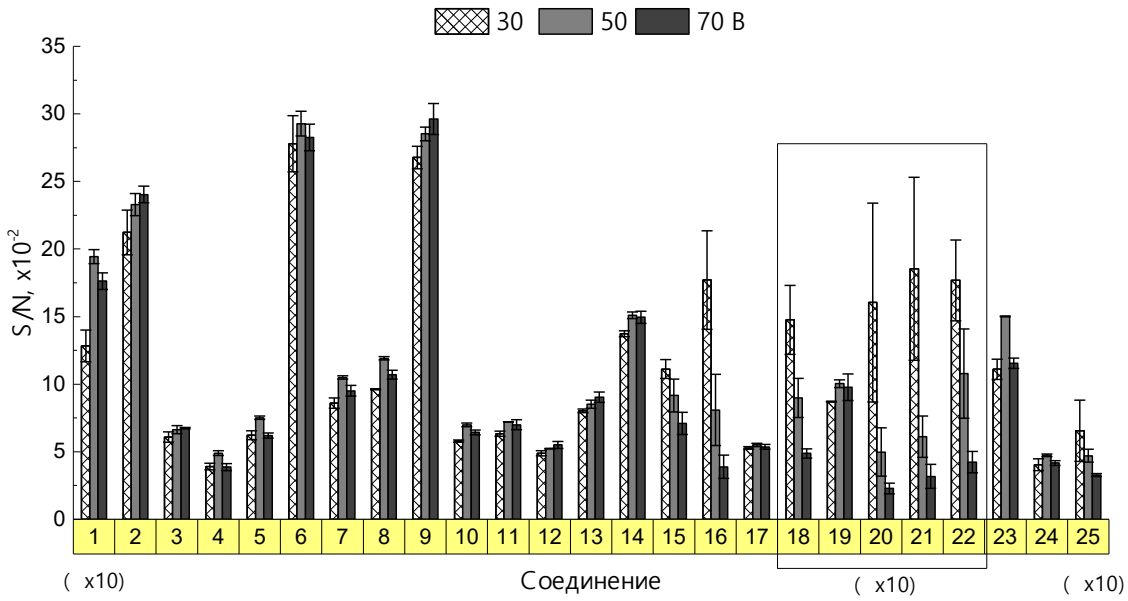
Примечание: концентрация рабочего раствора 1 мг/л; вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; газ-реагент метан (250 кПа); напряжение на источнике ионов 70 В; температура интерфейса 250ºС; вторичная фрагментация аргоном (200 кПа); нумерация соединений и программа детектирования в режиме мониторинга множественных реакций, согласно таблице 19.

Рисунок 16 – Влияние температуры источника ионов на отношение сигнала к шуму

3.3.2.4 Влияние напряжения на источнике ионов на отношение сигнала к шуму

Напряжение на источнике ионов по-разному влияет на интенсивность продукт-ионов исследуемых веществ (рисунок 17). Для МФА (соединение 15 на рисунке 17), ФДМГ (16), формамида (18), *1H*-пиразола (20), 3-метил-*1H*-пиразола (21), 3,5-диметилпиразола (22) и *1H*-1,2,4-триазола (25) наиболее интенсивные пики получены при энергии электронов 30 эВ. Площади пиков продукт-ионов превышает отклики, полученные при использовании 70 эВ, в 1,5-7 раз. Снижение энергии с 70 до 30 эВ привело к незначительному уменьшению площадей пиков соединений 2-14, 19, 24. Существенное снижение пиков наблюдалось только для ТМТ (на 40%), скорее всего связанное с высокой реакционной способностью аналита.

Таким образом, энергия электронов 30 эВ выбрана в качестве оптимальной, так как позволила существенно снизить пределы обнаружения пиразолов, тогда как для остальных аналитов данный параметр не оказывает существенного влияния на отношение сигнала к шуму.



Примечание: концентрация рабочего раствора 1 мг/л; вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; газ-реагент метан (250 кПа); температуры источника ионов и интерфейса 150 и 250ºС, соответственно; вторичная фрагментация аргоном (200 кПа); нумерация соединений и программа детектирования в режиме мониторинга множественных реакций, согласно таблице 19.

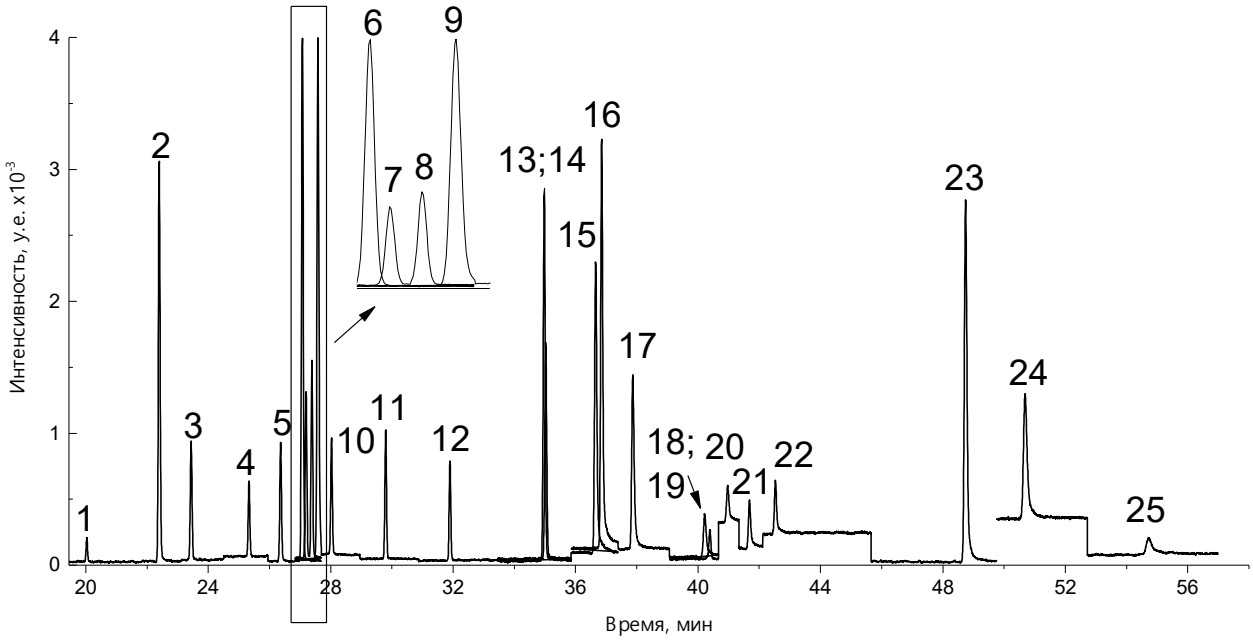
Рисунок 17 – Влияние напряжения на источнике ионов на отношение сигнала к шуму

3.3.3 Определение пределов обнаружения методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций после химической ионизации

Предел обнаружения детектора определяли путем ввода рабочего раствора с концентрацией 1 мг/л с использованием оптимизированной программы ГХ-МС/МС (рисунок 18). Достигнутые пределы обнаружения детектора (таблица 19) для большинства аналитов были незначительно выше, чем при использовании электронной ионизации (таблица 18). Однако, химическая ионизации позволяет достигнуть пределы обнаружения формамида, МФА и ФДМГ, характеризующиеся небольшими основными ионами в масс-спектре с *m/z* 45, 59 и 59 а.е.м. с 268 до 21 пг, с 11,2 до 2,7 пг и с 39 до 1,7 пг, соответственно.

Общий предел обнаружения методики с использованием ПТФМЭ определяли по максимальному полученному значению предела обнаружения из трех проанализированных почв (сухая песчаная, тяжелый суглинок с влажностью 20% и торфяная почва). Предел обнаружения не найден для 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, который, по-видимому, подвергается разложению в процессе уравновешивания образцов после загрязнения (1 сутки). Пределы обнаружения продуктов трансформации НДМГ с использованием метода ПТФМЭ-ГХ-МС/МС с химической ионизацией с образованием положительно заряженных ионов и в режиме мониторинга множественных реакций варьируются в зависимости от типа почвы и влажности (таблица 20).

ПТФМЭ при 40ºС в течение 60 мин покрытием 85 мкм Кар/ПДМС после добавки в образец $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ позволяет обнаруживать концентрации НДМА, ДМФА и МТА на уровне 1, 2 и 5 мкг/кг в почвах с высоким содержанием гумуса, и на уровне 0,3, 0,6 и 1,2 мкг/кг в песчаных почвах. Достигнутые пределы обнаружения на порядок превышают значения для методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС (таблица 17).



Примечание: вводимый объем 1,0 мкл; деление потока 2:1; программа десорбции: начальная 170ºС, затем нагрев со скоростью 15ºС до 300ºС с выдержкой 5 мин; колонка HP-INNOWAX (0,25 мкм х 0,25 мм х 60 м); программа термостата колонок: 40°С (5 мин), затем нагрев со скоростью 5°С/мин до 250°С (10 мин); настройка МС/МС и обозначение пиков согласно таблице 19.

Рисунок 18 – Хроматограмма, полученная при анализе рабочего раствора аналитов в ацетонитриле с концентрацией 1 мг/л методом ГХ-МС/МС

Таблица 19 – Программа МС/МС детектирования с химической ионизацией в режиме мониторинга множественных реакций с рассчитанными пределами обнаружения детектора

№	RT, мин	Соединение	Время сканирования, мс	Ион-прекурсор, *m/z*	Ион-продукт, *m/z* (количественный)	Энергия вторичной фрагментации, эВ	Ион-продукт, *m/z* (качественный)	Энергия вторичной фрагментации, эВ	Соотношение интенсивностей	Предел обнаружения детектора, пг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	19,9	1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	300	116,0	72,0	7	44,0	11	69	23,5
2	22,2	Пиридин	300	80,0	53,0	19	27,0	25	37	1,4
3	23,3	Пиразин	300	81,0	54,0	15	28,0	23	68	4,9
4	25,2	2-Метилпиразин	300	95,0	68,0	15	54,0	15	94	7,7
5	26,2	3-Метилпиридин	300	94,0	41,0	23	78,0	15	74	4,8
6	26,9	*N*-Нитрозодиметиламин	150	75,0	43,0	15	58,0	9	35	1,1
7	27,0	2,5-Диметилпиразин	150	109,0	41,0	21	82,0	13	36	3,5
8	27,2	2,6-Диметилпиразин	150	109,0	41,0	19	68,0	15	34	3,1
9	27,4	*N,N*-Диметилформамид	150	74,0	66,0	11	31,0	15	38	1,1
10	27,9	2,3-Диметилпиразин	300	109,0	68,0	15	42,0	23	97	5,2
11	29,6	2,3,5-Триметилпиразин	300	123,0	42,0	19	55,0	19	78	4,7
12	31,7	2,3,5,6-Тетраметилпиразин	300	137,0	55,0	19	42,0	19	64	6,1
13	34,9	1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	150	84,0	57,0	15	42,0	23	31	3,7
14	34,8	1-Тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол	150	87,0	60,0	15	46,0	19	20	2,2
15	36,5	*N*-Метилформамид	150	60,0	42,0	11	32,0	9	60	2,7
16	36,7	1-Формил-2,2-диметилгидразин	150	89,0	45,0	9	71,0	5	18	1,7

Продолжение таблицы 19

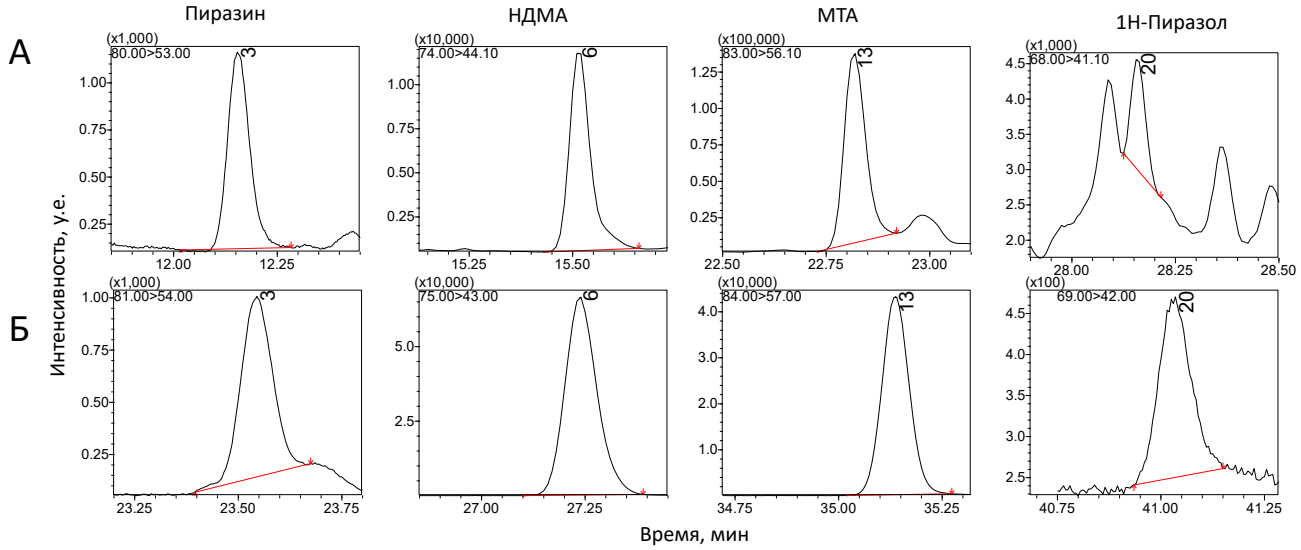
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
17	37,7	1-Метил-*1H*-имидазол	300	83,0	42,0	15	28,0	19	42	5,7
18	40,1	Формамид	150	46,0	29,0	19	44,0	35	13	20,6
19	40,2	Диметилгидразон 2-фуральдегида	150	138,0	95,0	15	81,0	15	55	34,5
20	40,8	*1H*-Пиразол	300	69,0	42,0	15	28,0	21	19	20,9
21	41,5	3-Метил-*1H*-пиразол	300	83,0	42,0	15	56,0	11	40	17,3
22	42,4	3,5-Диметилпиразол	300	97,0	56,0	11	28,0	15	96	17,2
23	48,6	2-Этил-*1H*-имидазол	300	97,0	82,0	19	69,0	11	24	2,7
24	50,5	*1H*-Имидазол	300	69,0	42,0	15	28,0	27	7	7,5
25	54,5	*1H*-1,2,4-Триазол	300	70,0	43,0	15	28,0	23	16	48,6

Таблица 1 – Пределы обнаружения продуктов трансформации в почвах разного типа и влажности с использованием разработанной методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

RT, мин	Соединение	Предел обнаружения детектора (ЭИ), пг	Предел обнаружения детектора (ХИ), пг	Песчаная почва, 0% вл., мкг/кг	Тяжелый суглинок, 20% вл., мкг/кг	Торфяная почва, вл. >80%, мкг/кг	Предел обнаружения методики, мкг/кг	Предел определения методики, мкг/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9
19,9	1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	0,8	23,5	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
22,2	Пиридин	0,1	1,4	0,1	0,2	0,3	0,3	1,0
23,3	Пиразин	0,2	4,9	0,2	0,5	0,8	0,8	2,7
25,2	2-Метилпиразин	0,2	7,7	0,4	0,6	0,8	0,8	2,7
26,2	3-Метилпиридин	0,4	4,8	0,3	0,2	0,1	0,3	1,0
26,9	*N*-Нитрозодиметиламин	0,7	1,1	0,3	0,6	1,0	1,0	3,3
27,0	2,5-Диметилпиразин	0,3	3,5	0,3	0,6	0,3	0,6	2,0
27,2	2,6-Диметилпиразин	0,4	3,1	0,3	0,4	0,3	0,4	1,3
27,4	*N,N*-Диметилформамид	0,2	1,1	0,6	1,0	1,6	1,6	5,3
27,9	2,3-Диметилпиразин	0,2	5,2	0,3	0,4	0,4	0,4	1,3
29,6	2,3,5-Триметилпиразин	0,3	4,7	0,6	1,0	0,6	1,0	3,3
31,7	2,3,5,6-Тетраметилпиразин	0,3	6,1	1,4	3,2	0,9	3,2	10,7
34,9	1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	0,5	3,7	1,2	2,7	4,9	4,9	16,3
34,8	1-Тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол	0,9	2,2	2,4	2,9	6,4	6,4	21,3
36,5	*N*-Метилформамид	11,2	2,7	1,9	5,3	5,2	5,3	17,7
36,7	1-Формил-2,2-диметилгидразин	39,0	1,7	8,0	69,8	75,2	75,2	250,7
37,7	1-Метил-*1H*-имидазол	13,7	5,7	8,3	5,5	21,0	21,0	70,0
40,1	Формамид	267,9	20,6	35,8	51,1	47,9	51,1	170,3
40,2	Диметилгидразон 2-фуральдегида	6,3	34,5	150,0	200,0	190,0	200,0	666,7
40,8	*1H*-Пиразол	10,6	20,9	27,5	150,0	183,3	183,3	611,0
41,5	3-Метил-*1H*-пиразол	8,3	17,3	16,0	81,1	98,4	98,4	328,0
42,4	3,5-Диметилпиразол	13,5	17,2	21,2	70,3	218,8	218,8	729,3
48,6	2-Этил-*1H*-имидазол	76,5	2,7	12,5	17,3	65,4	65,4	218,0
50,5	*1H*-Имидазол	9,0	7,5	21,5	42,5	146,4	146,4	488,0
54,5	*1H*-1,2,4-Триазол	0,8	48,6	109,4	>500,0	>500,0	>500,0	>1666,7
Примечание: н/д – нет данных; ХИ – химическая ионизация; ЭИ – электронная ионизация.								

3.3.4 Анализ торфяной почвы, загрязненной НДМГ с использованием оптимизированных методов масс-спектрометрического детектирования

Два оптимизированных метода ПТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций с А) электронной ионизацией и Б) химической ионизацией с образованием положительно заряженных ионов успешно апробированы на искусственно загрязненной НДМГ торфяной почве (рисунок 19). Найденные концентрации МТА на 30 и 45-е сутки соответствует 11,5 и 8,8 мг/кг.



Примечание: образец почвы, искусственно загрязненный НДМГ (пункт 2.4.9.1); виалы 20 мл; масса образца 1,0 г; добавка 3,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$; ПТФМЭ покрытием 85 мкм Кар/ПДМС в течение 40 мин при 60°С.

Рисунок 19 – Хроматограммы по отдельным переходам, полученная при анализе торфяной почвы на А) 30 и Б) 45 сутки после внесения НДМГ с использованием ТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций с А) электронной ионизацией и Б) химической ионизацией с образованием положительно заряженных ионов

3.3.5 Влияние добавки $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на эффективность экстракции

По результатам анализа загрязнённого песка методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме сканирования на третьем квадруполе обнаружено 46 азотосодержащих соединений (таблица 21). Наибольшее количество определенных соединений приходится на образец почвы с добавкой гидроксида бария (37), затем образец без добавок (30). При добавке воды число обнаруженных соединений составило 22.

Добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ не оказала значительный эффект на прирост интенсивностей откликов основных продуктов трансформации НДМГ (рисунок 20). Для пиразина, ДМААН, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА, ДМФА, напротив, наблюдалось снижение откликов в 0,6-0,8 раз. Только для 1,4-диметилпиразола и 5-метилизоксазола с добавкой $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ отклики возросли в 3 и 8 раз,

соответственно. Однако, добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ позволила обнаружить наибольшее количество продуктов трансформации НДМГ.

Внесение избытка воды в образцы в целом оказала негативный эффект на чувствительность методики. Наибольшее снижение откликов наблюдалось у ДМФА, МТА, 4,5-дигидро-3,5,5-триметил-*1H*-пиразола, площади пиков которых снизились в 72, 12 и 11 раз, соответственно. Отклики остальных аналитов снизились в среднем в 5 раз. Положительный эффект добавка воды оказала на 1-метил-2-амино-*1H*-имидазол, для которого отклик вырос в 5 раз.

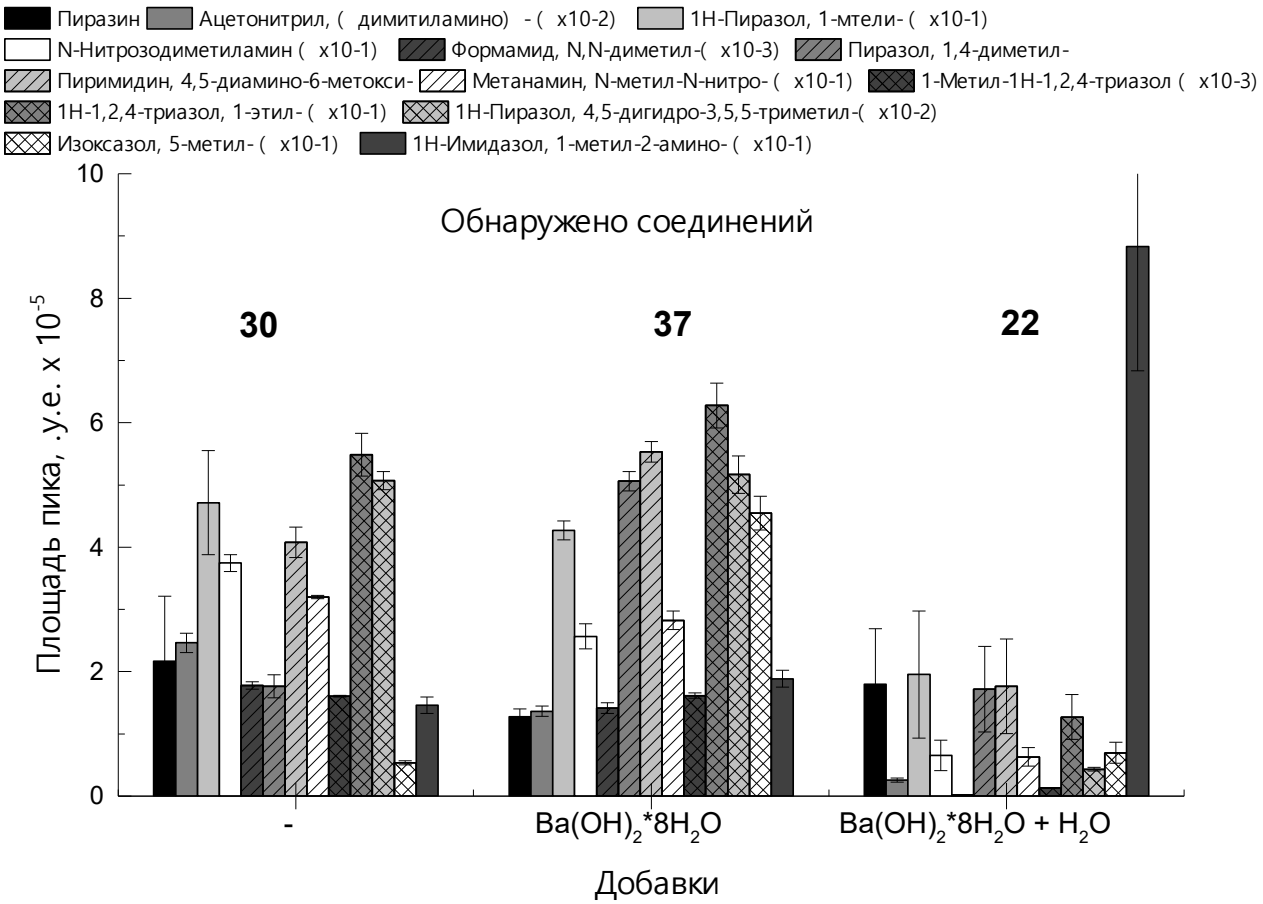
Полученные данные по качественному анализу почв, загрязненных НДМГ, соответствуют ранее проведенных исследованиям [32]. В данном образце почвы доминировали такие продукты трансформации НДМГ как МТА, ДМФА, 4,5-дигидро-3,5,5-триметил-*1H*-пиразол, ДМААН и НДМА (таблица 21).

Таблица 21 – Идентифицированные продукты трансформации НДМГ в песке с места аварийного падения ракеты-носителя «Протон-М» 2013 г (космодром Байконур, Казахстан)

RT, мин	Соединение	CAS No.	Основные ионы, *m/z* (интенсивность, %)	Добавка		
				-	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ + 5 мл воды
1	2	3	4	5	6	7
3,36	1-(Диметиламино)-2-пропанон	15364-56-4	58(100); 42(21)			+
4,06	Диметилгидразон ацетальдегида	07422-90-4	86(100); 44(51)		+	+
6,26	2-Пропанол-1-амино	00078-96-6	30 (100); 31(16)		+	
9,1	1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	06130-87-6	116 (100); 43 (58)		+	
11,7	4,5-Дигидро-2,4-диметил-*1H*-имидазол	00930-61-0	55 (100); 83 (86)			+
13,6	Пиразин	00290-37-9	80 (100); 53 (45)	+	+	+
14,6	4,5-Дигидро-4,5-диметил-*1H*-пиразол	28019-94-5	83 (100); 98 (47)		+	
15,4	Диметиламиноацетонитрил	00926-64-7	83(100); 84(59)	+	+	+
15,8	1-Метил-*1H*-пиразол	00930-36-9	82(100); 81(46)	+	+	+
19,0	4,5-Диметил-*1H*-имидазол	02302-39-8	96 (100); 95 (94)	+	+	
19,8	*N*-Нитрозодиметиламин	00062-75-9	74(100); 42(37)	+	+	+
20,3	*N,N*-Диметилформамид	00068-12-2	73 (100); 44 (89)	+	+	+
21,7	Пиразол, 1,4-диметил-	01072-68-0	95 (100); 96 (93)	+	+	+
22,0	*N,N*-Диметилцианамид	01467-79-4	69 (1000; 70 (56)		+	+
23,9	1,5-Диметил-*1H*-пиразол	00694-31-5	96 (100); 95 (59)	+		
24,9	*N,N*-Диметилацетамид	00127-19-5	44 (100); 87 (66)	+	+	
26,2	3-(Диметиламино)-пропанитрил	01738-25-6	58 (100); 42 (20)	+	+	
27,6	*N,N*-Диметилпропанамид	00758-96-3	101 (100); 72 (87)	+	+	
28,3	1,1,3,3-Тетраметилмочивина	00632-22-4	72 (100); 116 (30)	+	+	

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7
29,5	1-Метил-1,3-диазинан-2,4-дион	00696-11-7	128 (100); 42 (70)		+	
32,7	1,2,4-Триазин	00290-38-0	28 (100); 26 (65)		+	
33,5	4,5-Диамино-6-метокси-пиримидин	73318-76-0	140 (100); 43 (41)	+	+	+
33,8	*N*-Метил-*N*-нитрометанамин	04164-28-7	42 (100); 43 (75)	+	+	+
34,3	4,5-Димамино-2-гидроксипиримидин	23899-73-2	126 (100); 56 (32)		+	+
36,2	1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	06086-21-1	83 (100); 28 (57)	+	+	+
37,3	3,5-Диметил-*1H*-1,2,4-триазол	07343-34-2	97 (100); 56 (42)	+	+	+
37,9	4,5-Дигидро-3,5,5-триметил-*1H*-пиразол	03975-85-7	97 (100); 56 (42)	+	+	+
39,5	1-Этинил-2-пирролидинон	00088-12-0	56 (100); 111 (50)		+	
39,7	*N*-Метилформамид	00123-39-7	59 (100); 30 (54)	+	+	
40,2	1-Формил-2,2-диметилгидразин	-	59 (100); 88 (10)	+	+	
41,1	5-Метилизоксазол	05765-44-6	43 (100); 83 (71)	+	+	+
41,5	1-Метил-*1H*-имидазол	00616-47-7	82 (1000; 42 (24)		+	+
41,9	1,5-Димеитл-пиразол-4-амин	121983-36-6	111 (100); 42 (54)		+	
43,1	Пиридазин	000289-80-5	80 (100); 51 (41)	+		
43,2	Гексагидро-2,3-диметил-*6H*-пиразоло [1,2-а] [1,2,4,5] тетразин	70517-50-9	44 (100); 42 (84)			+
45,2	1-Метилимидазолидин-2-он	00694-32-6	100 (100); 42 (87)			+
46,3	Бутиламиноацетонитрил	03010-04-6	69 (100); 42 (54)	+	+	
48,4	Формамид	00075-12-7	45 (99); 29 (34)	+	+	
48,7	1,5-Диметил-3,4-диамин-*1H*-пиразол	76368-87-1	56 (100); 126 (99)	+		
49,1	*1H*-Пиразол	00288-13-1	68 (100); 42 (39)	+	+	
46,3	Бутиламиноацетонитрил	03010-04-6	69 (100); 42 (54)	+	+	
49,4	2-Метилоксазол	01120-64-5	55 (100); 85 (48)	+	+	
56,7	*1H*-1,2,4-Триазол	00288-88-0	69 (100); 42 (63)	+		
57,6	1-Метил-2-амино-*1H*-имидазол	06646-51-1	97 9100); 96 (72)	+	+	+
63,6	2-Амино-4-метилпиррол-3-карбонитрил	59146-60-0	120 (100); 121 (97)	+	+	+
64,2	3-Метилбензоламин	00108-44-1	106 (100); 107 (95)	+	+	



Примечание: песчаная почва массой 1,0 г; виалы 20 мл; масса $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0,5 г; объем воды 1,0 мл; преинкубация 5 мин при 40ºС; ТФМЭ 60 мин при 40ºС; покрытие 85 мкм Кар/ПДМС; десорбция: 170°С (0,1 мин), затем нагрев со скоростью 5°С/с до 250°С (85 мин), криоловушка -80°С (5 мин), затем нагрев со скоростью 20°С/с до 200°С с последующей выдержкой до конца анализа; деление потока 5:1.

Рисунок 20 – Влияние добавки $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из песчаной почвы при анализе методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

3.3.6 Оптимизация времени уравновешивания

Как было показано в работе [76], почвы должны быть должным образом уравновешены после внесения в них стандартов. Модельные образцы почвы, загрязненные МТА требуют уравновешивания при 60-80°С в течение 5-6 ч [76]. Однако, другие продукты трансформации НДМГ могут быть менее стабильными, чем МТА, а чрезмерный нагрев может привести к их разложению и побочным процессам, что приведет к снижению правильности определения. Цель данного эксперимента состояла в том, чтобы оптимизировать время уравновешивания для восемнадцати основных продуктов трансформации НДМГ при 40°С, что является максимальной температурой атмосферного воздуха в зонах падения отделяющихся частей ракет-носителей в Центральном Казахстане.

Во всем изученном интервале времени уравновешивания наблюдалось снижение откликов 2,3-диметилпиразина, 2,3,5-триметилпиразина, 1-метил-*1H*-

имидазола и диметилгидразон-2-фуральдегида, что может быть вызвано их деградацией или необратимой адсорбцией частицами почвы. После 4,5 ч уравновешивания отклики большинства аналитов стабилизировались для двух исследуемых образцов, их ОСО были ниже 5% (таблица 22). Более высокие ОСО (5-10%) были получены для 2,5- и 2,6-диметилпиразинов, 3,5-диметилпиразола и *1H*-1,2,4-триазола, экстрагируемых из тяжелой суглинистой почвы с влажностью 10%; и для *N*-метилформамида и *1H*-1,2,4-триазола из почвы с влажностью 35%. Дальнейшее уравновешивание позволило снизить ОСО до <5% для 2,5-диметилпиразина и *1H*-1,2,4-триазола. Отношение отклика аналита к внутреннему стандарту (S_a/S_{is}) стабилизируется с той же скоростью, что и отклики большинства аналитов.

Таким образом, 5 ч были выбраны в качестве оптимального минимального рекомендуемого времени уравновешивания образцов почвы. Более длительное время уравновешивания (<24 ч) можно использовать без значительной потери правильности.

Таблица 22 – Уравновешивание продуктов трансформации НДМГ в сухой и влажной почве при 40°С

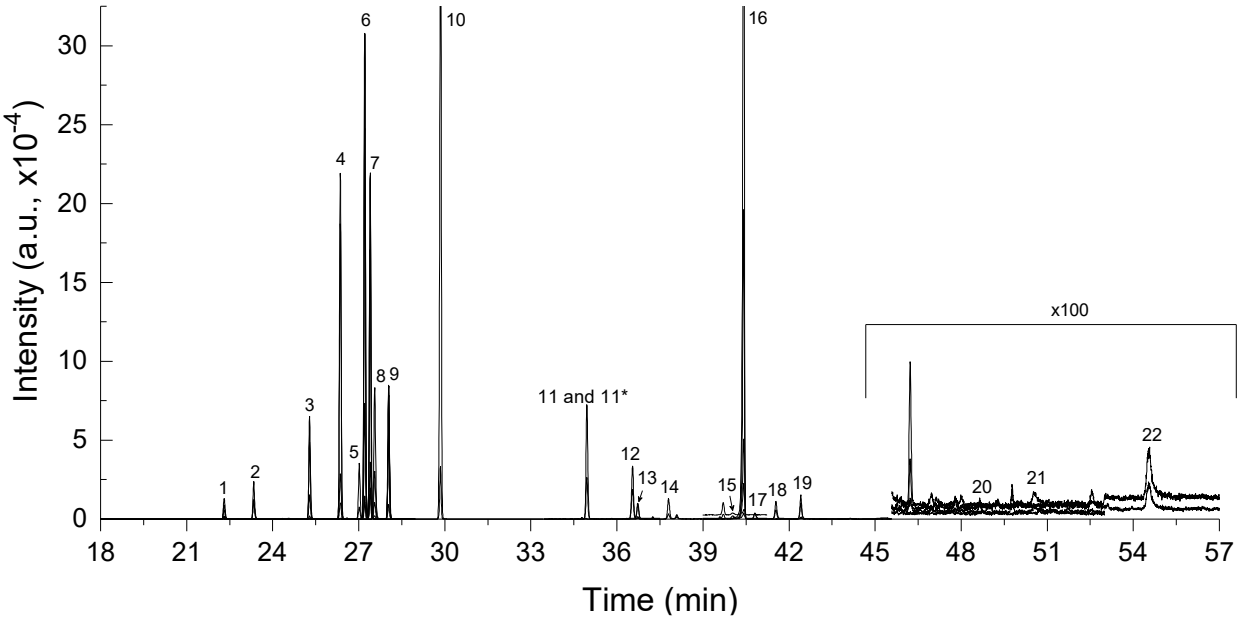
Аналит	ОСО средней площади пика, %					
	ТС с влажностью 10%				ТС с влажностью 35%	
	4,5-12 ч		13,5-24 ч		4,5-9 ч	
	S_A	S_A/S_{BC}	S_A	S_A/S_{BC}	S_A	S_A/S_{BC}
Пиридин	0,5	0,3	0,4	0,4	0,7	0,7
Пиразин	0,8	0,2	0,4	0,4	1,2	0,9
2-Метилпиразин	0,9	0,8	1,4	1,1	1,3	1,2
3-Метилпиридин	н/о				0,8	1,6
N-Нитрозодиметиламин	0,5	0,6	0,7	0,4	1,9	1,2
2,5-Диметилпиразин	5,1	4,9	1,4	1,4	0,6	1,3
2,6- Диметилпиразин	9,9	9,6	9,5	9,8	2,4	2,6
N,N-Диметилформамид	4,2	3,8	2,4	2,6	2,7	2,9
2,3-Диметилпиразин	н/о				Снижение откликов	
2,3,5-Триметилпиразин	Снижение откликов				Снижение откликов	
1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	1,4	0,9	1,1	1,0	3,0	2,0
N-Метилформамид	1,9	1,9	1,3	1,3	6,5	6,8
1-Метил-*1H*-имидазол	н/о				Снижение откликов	
Диметилгидразон 2-фуральдегида	Снижение откликов				Снижение откликов	
1H-Пиразол	1,3	0,7	0,8	0,9	0,5	1,0
3-Метил-*1H*-пиразол	2,6	2,1	1,3	0,9	1,0	2,0
3,5-Диметилпиразол	5,1	4,5	2,9	2,7	1,4	2,3
1H-1,2,4-Триазол	8,0	10,7	3,7	3,7	6,2	6,4
Примечание: ОСО – относительное стандартное отклонение; ТС – тяжелый суглинок; S_A – средняя площадь пика аналита; S_{BC} – средняя площадь пика внутреннего стандарта, н/о – не обнаружения.						

3.3.7 Применение разработанной методики и сравнение с методикой, основанной на ускоренной экстракции растворителем

Как было показано в предыдущем разделе, матричный эффект приводит к снижению правильности определения продуктов трансформации НДМГ. Вследствие многих факторов, влияющих на уравновешивание стандартов между почвой и газовой фазой над ней, метод внутреннего стандарта не обеспечивает эффективный контроль матричного эффекта для определения всех продуктов трансформации. Метод добавок должен обеспечивать более эффективный контроль матричного эффекта, чем метод внутреннего стандарта, потому что свойства вносимых стандартов аналогичны свойствам аналитов, уже присутствующих в исследуемом образце [110]. Однако, для обеспечения достаточной правильности и прецизионности анализа одной пробы требуется большое число калибровочных образцов. Для повышения правильности метод добавок может быть совмещен с методом внутреннего стандарта [127,134]. Целью данного этапа исследования являлся выбор наиболее эффективного способа калибровки для оптимизированной методики на основе ПТФМЭ, сравнением с результатами количественной оценки, полученными с использованием верифицированного подхода на основе ускоренной экстракции растворителем [74].

Шесть образцов почвы, отобранной с места аварийного падения ракеты-носителя «Протон» (2013), расположенного по координатам 46°03′36,8″ с.ш. и 62°59′43.9″ в.д. были проанализированы с использованием ГХ-МС/МС в сочетании с ТФМЭ при оптимизированных условиях (40ºС и 60 мин) и ускоренной экстракцией растворителем [74]. Для предотвращения потери термически нестабильных аналитов, но при этом для достижения приемлемых откликов были использованы более низкая температура и длительное время ПТФМЭ (в сравнении с величинами, оптимизированными для трех аналитов). Пример хроматограмм образца почвы, полученных с использованием ГХ-МС/МС с химической ионизацией с образованием положительных молекул представлен на рисунке 21.

Определение НДМА, ДМФА, *N*-метилформамида, формамида, 3-метил-*1H*-пиразола и *1H*-пиразола с использованием методики на основе ПТФМЭ и метода добавок показало низкую правильность результатов, высокие ОСО и отрицательные тангенсы углов наклона калибровочной прямой для некоторых образцов. Отрицательные тангенсы углов наклона калибровочной прямой, по-видимому, могут быть вызваны неполным уравновешиванием введенных стандартов и высокими показателями ОСО. Совмещение метода добавок с методом внутреннего стандарта позволило достичь большей прецизионности и правильности определения для упомянутых аналитов. R^2 калибровочной прямой НДМА для образца 1 увеличен с 0,4601 до 0,9921; ДМФА – с 0,2333 до 0,9532; *N*-метилформамида – от 0,9170 до 0,9968; формамида – от 0,9352 до 0,9911; и *1H*-пиразола – от 0,9593 до 0,9976.



Примечание: 1 – пиридин, 2 – пиразин, 3 – 2-метилпиразин, 4 – 3-метилпиридин, 5 – *N*-нитрозодиметиламин, 6 – 2,5-диметилпиразин, 7 – 2,6-диметилпиразин, 8 – *N,N*-диметилформамид, 9 – 2,3-диметилпиразин, 10 – 2,3,5-триметилпиразин, 11 – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол, 11* – 1-тридейтерометил-*1H*-1,2,4-триазол, 12 – *N*-метилформамид, 13 – 1-формил-2,2-диметилгидразин, 14 – 1-метил-*1H*-имидазол, 15 – формамид, 16 – диметилгидразон 2-фуральдегида, 17 – *1H*-пиразол, 18 – 3-метил-*1H*-пиразол, 19 – 3,5-диметил-*1H*-пиразол, 20 – 2-этил-*1H*-имидазол, 21 – *1H*-имидазол, 22 – *1H*-1,2,4-триазол.

Рисунок 21 – Хроматограмма образца почвы, загрязненной основными продуктами трансформации НДМГ, полученная с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

Калибровка методом добавок обеспечила большую правильность и более низкие ОСО тангенса угла наклона прямой для ФДМГ, 3,5-диметилпиразола, 2-этил-*1H*-имидазола, *1H*-имидазола, *1H*-1,2,4-триазола, пиразинов и пиридинов (всего 11 продуктов трансформации), вероятно, потому, что используемый внутренний стандарт не подходит для их определения. Однако, предлагаемая методика и собранные данные позволяют использовать оба подхода (метод добавок и метод внутреннего стандарта) одновременно. Калибровочные графики для изученных пиразинов и пиридинов были линейными в диапазоне концентраций 0,5-2,5 мг/кг. Дальнейшее увеличение концентрации стандартов не приводит к ожидаемым откликам.

Найденные концентрации аналитов, полученные с использованием метода, основанного на ускоренной экстракции растворителем, были приняты за истинные значения. МТА, ДМФА и НДМА были обнаружены во всех исследованных образцах (таблица 23). Их концентрации варьировались в диапазонах 15-190, 13-125 и 2-9 мг/кг, соответственно. С использованием значений калибровочной прямой, построенной методом внутреннего стандарта, наблюдаемая степень извлечения НДМА находилась в диапазоне 43-113%, тогда как при совмещении подходов для калибровки – 33-125%. Наблюдаемая степень извлечения МТА и ДМФА методикой, основанной на ПТФМЭ с внутренним

стандартом, составила 84-153% и 67-101%, соответственно. В отличии от ускоренной экстракции растворителем, в результате ТФМЭ извлекаются только несвязанные аналиты, таким образом степень извлечения ниже. Экстракция органическим растворителем позволяет извлекать аналиты, сильно связанные с матрицей, однако результаты, полученные с использованием ПТФМЭ, могут быть важны для оценки реальной токсичности, которая в большинстве случаев вызвана свободными аналитами.

3.3.8 Заключение по разделу

Таким образом, в результате данного этапа исследований установлено, что:

– использование тандемного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга множественных реакций позволяет на порядок снизить пределы обнаружения продуктов трансформации в сравнении с квадрупольным масс-спектрометром;

– оптимизированные параметры химической ионизации молекул для последующего тандемного масс-спектрометрического детектирования основных продуктов трансформации НДМГ (газ-реагент метан, давление газа-реагента 250 кПа, температура источника ионов 150ºС, энергия электронов 30 эВ) позволяет эффективно минимизировать влияние матрицы.

– добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в почву не оказала значительный эффект на прирост интенсивностей откликов основных продуктов трансформации НДМГ. Внесение избытка воды в образцы в целом оказала негативный эффект на пределы обнаружения методики.

– оптимальное минимальное рекомендуемое время уравновешивания образцов почвы после внесения стандартов при 40°С составляет 5 ч. Более длительное время уравновешивания (<24 ч) можно использовать без значительной потери правильности.

– совмещение метода добавок с методом внутреннего стандарта (МТА-*d3*) позволило достичь большей правильности определения для НДМА, ДМФА, *N*-метилформамида, формамида, 3-метил-*1H*-пиразола и *1H*-пиразола НДМА, ДМФА, *N*-метилформамида, формамида, 3-метил-*1H*-пиразола и *1H*-пиразола в сравнении с методом добавок без добавления внутреннего стандарта.

– методика на основе ПТФМЭ-ГХ-МС способна определять только несвязанные «свободные» продукты трансформации НДМГ в почве.

Таблица 23 – Найденные концентрации исследуемых продуктов трансформации НДМГ в почве (мг/кг) с использованием различных подходов к экстракции с последующим анализом на ГХ-МС/МС

Аналит	Тип экстракции	Метод калибровки	Образец					
			1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пиридин	ТФМЭ	МД	н/о	0,13±0,06	н/о	0,17±0,07	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Пиразин	ТФМЭ	МД	н/о	0,25±0,05	0,14±0,04	0,21±0,03	0,11±0,05	0,16±0,05
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
1-Метилпиразин	ТФМЭ	МД	н/о	0,13±0,05	н/о	0,15±0,05	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
3-Метилпиридин	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	н/о	0,18±0,05	0,54±0,01	0,24±0,05	0,28±0,01	0,35±0,02
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
N-Нитрозодиметиламин	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	2,9±0,4	1,3±0,2	3,6±0,5	3,1±0,1	4,5±0,3	4,5±0,3
		Внут. ст.	3,9±0,1	1,1±0,1	3,5±0,1	3,4±0,3	2,6±0,4	2,7±0,1
	УЭР	Внеш. ст.	8,7±1,0	2,0±0,4	4,7±1,3	3,0±0,3	5,7±2,4	3,6±1,3
2,5-Диметилпиразин	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	н/о	0,12±0,04	н/о	0,08±0,03	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
2,6- Диметилпиразин	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	н/о	0,10±0,05	н/о	0,11±0,05	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
N,N-Диметилформамид	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	114±1	94±12	12±19	9±2	55±2	18,0±0,1
		Внут. ст.	126±8	102±9	14±1	23±2	38±2	16±1
	УЭР	Внеш. ст.	125±1	90±8	13±3	15±2	45±28	16±6
2,3-Диметилпиразин	ТФМЭ	МД	н/о	н/о	0,025±0,004	0,12±0,06	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
2,3,5-Триметилпиразин	ТФМЭ	МД	н/о	н/о	н/о	0,047±0,003	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о

Продолжение таблицы 23

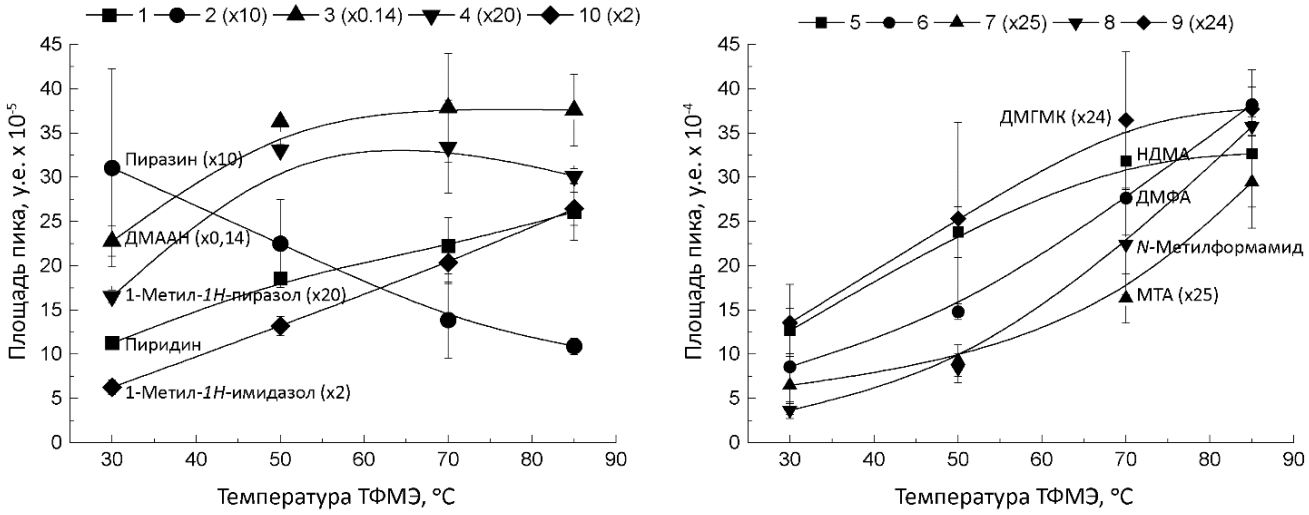
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	ТФМЭ	Изот. разб.	172±12	192±16	10,2±0,1	19,5±0,1	37,4±0,3	13,3±0,2
	УЭР	Внеш. ст.	186,8±0,2	186±30	15±3	20,5±0,2	56±38	16±4
N-Метилформамид	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	113±4	16±1	1,8±0,1	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	73±1	32±6	1,7±0,1	2,0±0,8	4±1	1,7±0,8
1-Формил-2,2-диметилгидразин	ТФМЭ	МД	184±13	13±1	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	232±3	36±5	н/о	н/о	н/о	н/о
1-Метил-*1H*-имидазол	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	10±1	7,8±0,8	н/о	н/о	н/о	0,40±0,02
	УЭР	Внеш. ст.	4,3±0,3	2,8±0,2	н/о	н/о	н/о	н/о
Формамид	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	3,5±0,1	5,2±0,8	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	21,0±0,1	19,7±3,4	н/о	н/о	н/о	н/о
1H-Пиразол	ТФМЭ	МД	12±2	1,8±0,4	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	2,3±0,3	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
3-Метил-*1H*-пиразол	ТФМЭ	МД + Внут. ст.	1,8±0,3	1,0±0,1	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
3,5-Диметилпиразол	ТФМЭ	МД	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
2-Этил-*1H*-имидазол	ТФМЭ	МД	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	1,3±0,9	3,2±0,6	н/о	н/о	н/о	н/о
1H-Имидазол	ТФМЭ	МД	9±2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	68±16	68±22	н/о	н/о	н/о	н/о
1H-1,2,4-Триазол	ТФМЭ	МД	12±5	9±3	н/о	н/о	н/о	н/о
	УЭР	Внеш. ст.	40,9±0,3	17±1	н/о	н/о	н/о	н/о

Примечание: ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция; УЭР – ускоренная экстракция растворителем; МД – метод добавок; Внеш. Ст. – калибровка методом внешнего стандарта; Внут. Ст. – калибровка методом внешнего стандарта; Изот. разб. – метод изотопного разбавления.

3.4 Разработка методики определения продуктов трансформации НДМГ в образцах воды и водных экстрактов из почвы с использованием калибровки методом внешнего стандарта

3.4.1 Оптимизация температуры ПТФМЭ

Увеличение температуры экстракции с 30 до 85ºС приводит к увеличению в 4,4, 4,5, 9,7 и 4,2 раза площадей пиков МТА, ФДМГ, 1-метил-*1H*-имидазола и *1H*-пиразола, соответственно (рисунок 22). Наиболее интенсивные отклики ДМФА, формамида наблюдались при 70ºС, НДМА – при 50ºС. Увеличение температуры экстракции приводило к снижению отклика ДМААН. Таким образом, температура экстракции 50-70ºС является оптимальной для экстракции всех аналитов. Более высокая температура помимо негативного влияния на эффективность волокна, может потенциально приводить к разрушению НДМГ и его нестабильных продуктов трансформации в пробах. Однако, температура экстракции может быть увеличена в случаях если исследуемые образцы загрязнены в течение долгого времени, а также если в приоритете менее летучие аналиты.



Примечание: объем пробы 8,0 мл, виалы 20 мл; масса NaCl 2,8 г; преинкубация 5 мин при исследуемой температуре; время ТФМЭ 5 мин; перемешивание 250 об/мин; покрытие 85 мкм Кар/ПДМС; модельные образцы А с концентрациями аналитов 3-7, 9-13 (таблица 5) – 3000 мкг/л и пиразина (2) – 500 мкг/л.

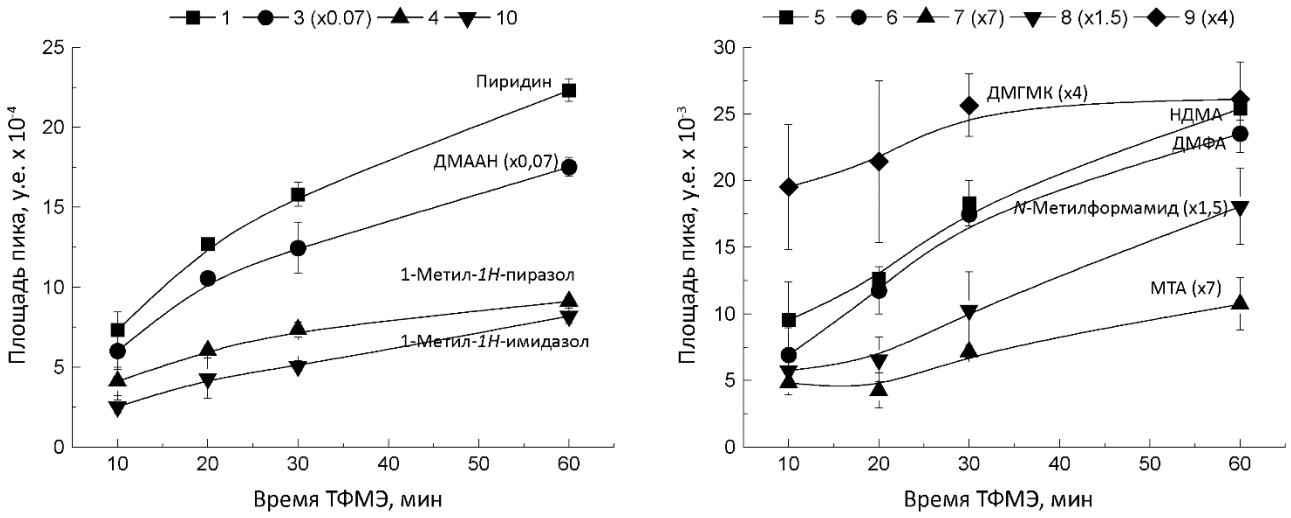
Рисунок 22 – Влияние температуры на эффективность ПТФМЭ продуктов трансформации НДМГ

3.4.2 Оптимизация времени ПТФМЭ

Для большинства аналитов увеличение времени экстракции с 10 до 60 мин приводило к 2-3-кратному увеличению откликов (рисунок 23). Для МТА и *1H*-пиразола отклики увеличились в 3,4 и 3,2 раза. Увеличение откликов формамида находилось в диапазоне стандартных отклонений. Площадь пика ДМААН уменьшалась с течением времени: отношение сигнал/шум уменьшилось с 20:1 на 10 мин этапа экстракции до 5:1 на 30 мин этапа экстракции, наиболее вероятно

из-за его разложения или трансформации. Таким образом, было принято решение убрать ДМААН из разрабатываемого подхода из-за его существенного отличия от других аналитов.

Как видно из рисунка 23, увеличение времени ПТФМЭ до 60 мин позволяет значительно увеличить эффективность экстракции, однако, при этом увеличивается и время, необходимое на анализа одного образца. Применение автосамплера позволяет накладывать анализ образцов, таким образом, автосамплер начинает новый цикл экстракции, не дожидаясь окончания ГХ-МС анализа. При выполнении ПТФМЭ вручную также приступить к следующему образцу возможно, не дожидаясь конца ГХ-МС анализа. Так, для подготовки 1 образца необходимо 5 мин преинкубации, 60 мин экстракции, 5 мин десорбции, 10 мин пост-кондиционирования волокна ПТФМЭ. При времени хроматографического разделения 72 мин с последующим охлаждением системы (около 10 мин), покрытие будет готово к вводу в испаритель уравновешенной системы ГХ-МС. В сутки могут быть проанализированы около 18 образцов.



Примечание: озерная вода; объем пробы 8,0 мл, виалы 20 мл; масса NaCl 2,8 г; температура агитатора 70ºС; преинкубация (5 мин) и ПТФМЭ (5 мин) при перемешивании (250 об/мин); покрытие 85 мкм Кар/ПДМС; модельные образцы Б с концентрациями аналитов 7,9-11 (таблица 5) – 1000 мкг/л и 2,4-6,13 – 500 мкг/л.

Рисунок 23 – Влияние времени выдержки образца при 70ºС на отклик продуктов трансформации НДМГ

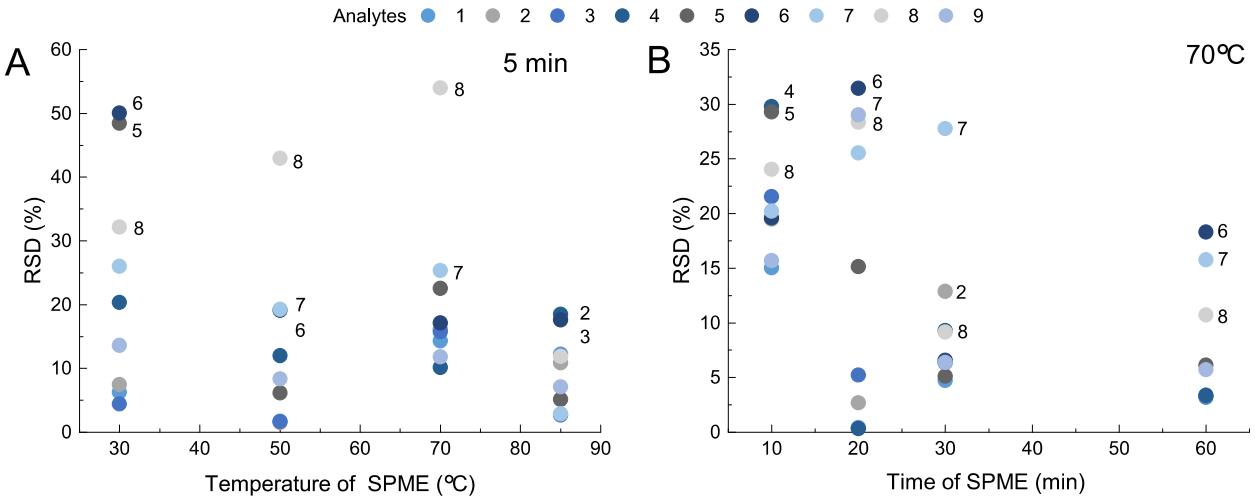
3.4.3 Влияние параметров ПТФМЭ на правильность определения

Наименьшие относительные стандартные отклонения (ОСО) наблюдались при температуре экстракции 85ºС и составили менее 18% для всех анализируемых веществ (рисунок 24). При 85ºС максимальные ОСО наблюдались для ФДМГ и ДМФА, минимальные (3%) – для НДМА и 1-метил-*1H*-имидазола. При 30ºС максимальные ОСО откликов, наблюдаемые для ФДМГ, МТА и формамида, составляли 50, 48 и 32%, соответственно. При 50ºС

ОСО откликов не превышали 20% для всех аналитов, за исключением формамида.

Увеличение времени экстракции с 10 до 60 мин приводило к снижению ОСО откликов с 8-30% до 3-18%. Увеличение времени экстракции в основном повлияло на ОСО откликов ДМФА и НДМА, которые снизились в девять и семь раз, соответственно. Для ФДМГ и 1-метил-*1H*-имидазола ОСО откликов снизились с 20 до 18 и 16%, соответственно.

Таким образом, ТФМЭ при 50ºС в течение 60 мин обеспечивает наилучшее сочетание правильности и чувствительности для количественного определения продуктов трансформации НДМГ в пробах воды.



Примечание: 1 – пиразин; 2 – 1-метил-*1H*-пиразол; 3 – *N*-нитрозодиметиламин; 4 – *N,N*-диметилформамид; 5 – 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол; 6 – 1-формил-2,2-диметилгидразин; 7 – 1-метил-*1H*-имидазол; 8 – формамид; 9 – *1H*-пиразол.

Рисунок 24 – Влияние температуры и времени экстракции на относительные стандартные отклонения откликов продуктов трансформации НДМГ

3.4.4 Пределы обнаружения и определения, линейность и правильность

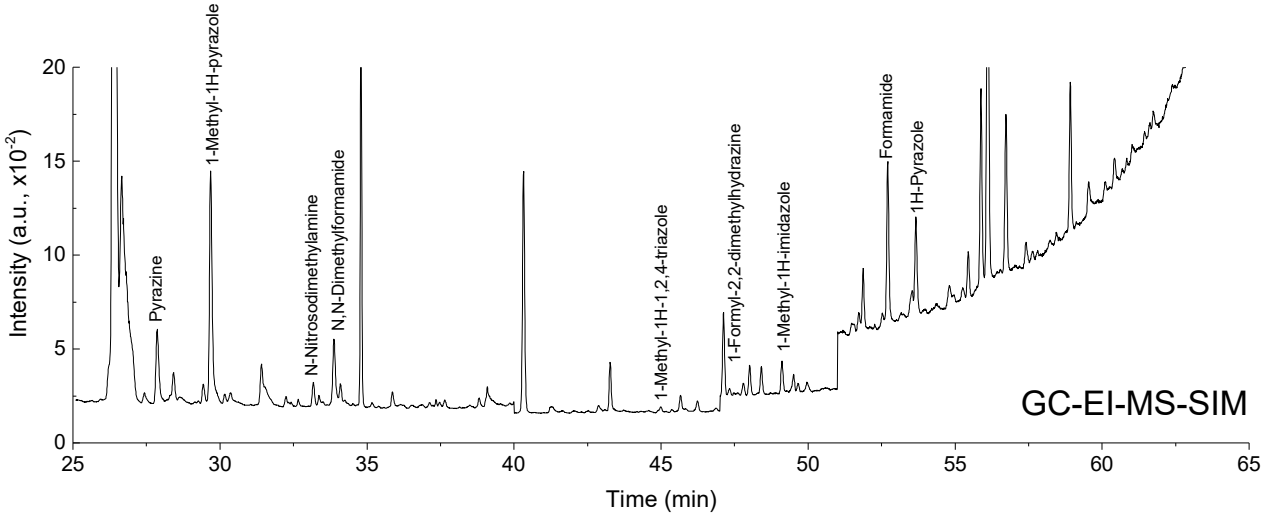
Линейность калибровочных прямых, полученных методом внешнего стандарта с использованием дистиллированной и озерной воды составила 0,85-0,99 и 0,35-0,99, соответственно (таблица 24). Коэффициенты детерминации >0,99 наблюдались для пиразина, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА и МТА. Калибровочные прямые, полученные с использованием дистиллированной воды для ФДМГ и формамида характеризовались низкой линейностью (<0,90). Детектируемые *m/z* ФДМГ и формамида имеют низкие значения (59 и 45 Да, соответственно), при которых наблюдается высокий уровень базовой линии и матричного шума (рисунок 25). Для этих аналитов линейность калибровочных прямых, построенных на образцах озерной воды, снизились до 0,7336 и 0,7392,

соответственно. Наихудшая линейность (R^2 = 0,3499) наблюдалась для *1H*-пиразола.

Различия между тангенсами углов наклона прямой для дистиллированной и озерной воды варьировались от 5 до 21%. Наименьшая разница наблюдалась для пиразина (5%), 1-метил-*1H*-пиразола (7%) и ДМФА (8%), наибольшая – для 1-метил-*1H*-имидазола (21%) и ФДМГ (16%). Несмотря на высокие ОСО, наблюдаемые для *1H*-пиразола и формамида, их калибровочные графики имеют одинаковые тангенсы углов наклона для обоих типов калибровочных образцов - 15 и 12%, соответственно.

Пределы обнаружения для аналитов, обеспечивающих ОСО тангенсов угла наклона прямой менее 15%, были рассчитаны для калибровочных образцов, приготовленных с использованием озерной воды с наименьшими концентрациями аналитов. Для других аналитов использовались данные, полученные для образцов на основе дистиллированной воды. Для большинства аналитов пределы обнаружения составили менее 1 мкг/л. Пределы обнаружения ФДМГ и формамида составили 68 и 10 мкг/л, соответственно.

Таким образом, разработанная методика на основе ПТФМЭ-ГХ-МС обеспечивает одновременное определение шести основных продуктов трансформации НДМГ (пиразина, 1-метил-*1H*-пиразола, НДМА, ДМФА, МТА и 1-метил-*1H*-имидазола) в воде с использованием калибровки методом внешнего стандарта с правильностью 75-125%. Определение остальных трех аналитов предлагаемым подходом (1-формил-2,2-диметилгидразина, формамида и *1H*-пиразола) не обеспечивает необходимой правильности из-за матричных эффектов.



Примечание: объем образца 8,0 мл; m(NaCl) = 2,8 г; температура экстракции 50ºС; время экстракции 60 мин, покрытие 85 мкм Кар/ПДМС; время десорбции 5 мин; температура десорбции 240°С; колонка DB-WAXetr 60 м х 0,25 мм х 0,25 мкм; программа нагрева термостата колонок: 40ºС (5 мин) до 240ºС (10 мин) при скорости нагрева 5ºС/мин.

Рисунок 25 – Хроматограмма образца озерной воды, искусственно загрязненной продуктами трансформации НДМГ на уровне нижних пределов определяемых концентраций, полученная на ГХ-МС с электронной ионизацией

Таблица 24 – Пределы обнаружения и определения, линейность и правильность методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС

Соединение	Линейный диапазон, мкг/л	ДВ		ОВ		ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	ОСО, %
		a (ОСО, %)	R^2	a (ОСО, %)	R^2			
Пиразин	0,5-75	55273 (1)	0,9998	51670 (1)	0,9971	0,01	0,03	7
1-Метил-*1H*-пиразол	0,5-60	101855 (2)	0,9985	112594 (5)	0,9894	0,005	0,01	3
НДМА	1-150	6710 (1)	0,9998	5445 (2)	0,9915	0,05	0,15	4
ДМФА	1-150	1231 (8)	0,9702	1113 (13)	0,9269	0,05	0,15	5
МТА	1-150	681 (4)	0,9915	572 (2)	0,9977	0,3	0,9	34
ФДМГ	70-900	11 (18)	0,8536	9 (27)	0,7336	68	206	9
1-Метил-*1H*-имидазол	1-150	315 (4)	0,9936	231 (3)	0,9971	0,5	1,3	4
Формамид	50-700	29 (15)	0,8969	34 (26)	0,7392	10	30	55
1H-Пиразол	2-200	2670 (9)	0,9628	3301 (61)	0,3499	0,03	0,08	77
Примечание: *a* – тангенс угла наклона калибровочной прямой; ПО – предел обнаружения, $3{,}3 \cdot C_a$/сигнал/шум; ПКО – предел определения, $10 \cdot C_a$/сигнал/шум; ОСО – относительное стандартное отклонение; ДВ – дистиллированная вода; ОВ – озерная вода.								

3.4.5 Повышение правильности метода и пределов обнаружения с использованием тандемной масс-спектрометрии с химической ионизацией

Как было показано в предыдущем разделе, количественная оценка нескольких аналитов с помощью ГХ-МС ограничена низкой правильностью, прецизионностью и линейностью. Цель этого эксперимента состояла в том, чтобы проверить, может ли более селективное тандемное масс-спектрометрическое обнаружение с положительной химической ионизацией обеспечить лучшее количественное определение продуктов трансформации НДМГ с использованием ПТФМЭ. Известно [135], что мягкая химическая ионизация обеспечивает значительный прирост чувствительности для аналитов, которые характеризуются низкими *m/z* при ионизации электронами. Список аналитов был расширен до 13 соединений. Новые аналиты имеют схожую летучесть и полярность и могут быть эффективно проанализированы с использованием оптимизированных параметров метода.

Химическая ионизация позволила снизить пределы обнаружения формамида и ФДМГ до 1 мкг/л, МТА и 1-метил-*1H*-имидазола до 0,05 и 0,1 мкг/л, соответственно (таблица 25). Коэффициенты детерминации (R^2) и ОСО тангенсов угла наклона прямой для большинства аналитов оказались лучше при использовании химической ионизации (таблица 25) по сравнению с электронной ионизацией (таблица 24), особенно для формамида (15% с ЭИ, 7% с ПХИ) и *1H*-пиразола (9% с ЭИ, 1% с ПХИ). Пределы обнаружения большинства аналитов в режиме мониторинга множественных реакций выше, чем в режиме мониторинга отдельно выбранных ионов (таблица 25), данный эффект может быть объяснен потерей ионов в ячейке соударения. Однако, режим мониторинга множественных реакций может быть использован для повышения селективности при анализе сложных образцов.

Таблица 25 – Пределы обнаружения и определения, линейность и правильность подхода на основе ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

Соединение	Линейный диапазон, мкг/мл	ГХ-ПХИ-МС/МС (Q1 SIM)				ГХ-ПХИ-МС/МС (MRM)			
		Дистиллированная вода				Дистиллированная вода			
		a	R^2	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	*a*	R^2	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л
Пиридин	0,06-7,5	3202 (7)	0,9873	0,001	0,002	351,0 (5)	0,9915	0,01	0,02
Пиразин	0,3-75	339 (8)	0,9722	0,03	0,07	100,0 (2)	0,9981	0,09	0,26
НДМА	0,3-75	102,7 (9)	0,9688	0,07	0,22	102,4 (3)	0,9963	0,08	0,25
ДМФА	0,3-75	26,9 (20)	0,8584	0,08	0,20	27,5 (26)	0,7830	0,02	0,05
МТА	0,6-750	7,48 (9)	0,9628	0,05	0,14	2,06 (10)	0,9481	0,14	0,41
N-Метилформамид	0,6-750	4,25 (14)	0,9296	0,03	0,09	0,92 (28)	0,7152	0,14	0,41
ФДМГ	30-3000	-	-	-	-	0,33 (11)	0,9548	0,9	2,8
1-Метил-*1H*-имидазол	15-1500	8,07 (5)	0,9935	0,09	0,27	1,42 (3)	0,9952	3	10
Формамид	30-3000	59,3 (7)	0,9914	0,13	0,40	3,00 (2)	0,9981	0,8	2,4
ДМГФур	30-7500	1283 (2)	0,9981	0,01	0,03	81,0 (6)	0,9813	0,5	1,5
1H-Пиразол	3-750	24,0 (1)	0,9995	0,14	0,42	3,85 (1)	0,9993	1,2	3,5
3-Метил-*1H*-пиразол	3-750	44,4 (2)	0,9981	0,09	0,26	4,43 (1)	0,9994	1,6	5,0
3,5-Диметил-*1H*-пиразол	6-1500	68,3 (3)	0,9974	0,05	0,16	4,75 (1)	0,9996	1,6	4,7

Примечание: *a* – тангенс угла наклона калибровочной прямой; ДМГФур – диметилгидразон фуральдегида; ПО – предел обнаружения; ПКО – предел определения; ОСО – относительное стандартное отклонение; ПХИ – химическая ионизация с образованием положительно заряженных ионов; MRM – мониторинг множественных реакций; Q1 SIM – мониторинг выбранного иона на первом квадруполе.

3.4.6 Применение разработанной методики для анализа реальных образцов

Разработанная методика, основанная на ПТФМЭ-ГХ-МС, была применена для анализа трех проб снега, отобранных 3 декабря 2015 года на железнодорожной станции Торетам (Кызылординская область, Казахстан; географические координаты: 45°39’10.4” с.ш., 63°19’11.9" в.д.), расположенной вдоль маршрута транспортировки ракетного топлива на космодром Байконур. В качестве контрольного образца была отобрана проба снега в непосредственной близости от железнодорожного полотна, на удалении 5 км к востоку от железнодорожной станции Торетам (N 45°39’58.3” в.д., E 63°22’48.0”в.д.), вне маршрута транспортировки ракетного топлива. Продукты трансформации НДМГ не были обнаружены в анализируемых образцах, что, вероятно, обусловлено их концентрациями, находящимися ниже предела обнаружения разработанной методики.

3.4.7 Заключение по разделу

Таким образом, разработана новая простая и автоматизированная методика чувствительного определения основных продуктов трансформации ракетного топлива на основе НДМГ в водных образцах с использованием парофазной твердофазной микроэкстракции и ГХ-МС. Наивысшая прецизионность подхода была получена при температуре экстракции 50ºС и времени 60 мин. Выбранные условия ТФМЭ обеспечивают наибольшие отклики большинства продуктов трансформации. Правильность определения пиразина, 1-метил-*1H*-пиразола, *N*-нитрозодиметиламина, *N,N*-диметилформамида, 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола и 1-метил-*1H*-имидазола в водных образцах варьировалась в диапазоне 75-125%. Предел детектирования данных аналитов находится на уровне ниже мкг/л.

Определение формамида и *1H*-пиразола с приемлемой правильностью (наблюдаемая степень извлечения в диапазоне 70-130%) и чувствительностью (ниже 1 мкг/л) стало возможно с использованием более селективного тандемного масс-спектрометрического детектирования с химической ионизацией с образованием положительно заряженный ионов. Список соединений был расширен до 13 (пиридин, диметилгидразон 2-фуральдегида, 3-метил-*1H*-пиразол и 3,5-диметил-*1H*-пиразол). Данная методика не подходит для определения диметиламиноацетонитрила из-за его низкой стабильности в воде в процессе экстракции. Определение ФДМГ также характеризовалось высокими пределами обнаружения, низкой правильностью и воспроизводимостью.

В сравнении с другими методиками, основанными на ГХ-МС, предлагаемая методика проще, автоматизируемая, и обеспечивает низкие пределы обнаружения. К тому же методика оптимизирована для большого круга аналитов, который в будущем может быть расширен с покупкой сертифицированных стандартов. Методика может быть рекомендована для оценки качества воды на территориях, подверженных ракетно-космической деятельности и других связанных исследованиях.

3.5 Идентификация продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве с применением газовой хроматомасс-спектрометрии и твердофазной микроэкстракции

3.5.1 Влияние добавки $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на эффективность экстракции продуктов трансформации НДМГ из торфяной почвы методом ПТФМЭ.

Ранее в работе [69] установлено, что добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ позволяет достигать 100% извлечения продуктов трансформации при экстракции ацетонитрилом под давлением. Увеличение эффективности экстракции авторы объясняют переходом связанных аналитов в свободную для экстракции форму.

При анализе загрязненной торфяной почвы, отобранной с места падения первой ступени РН Циклон (космодром Плесецк, Россия) с использованием ПТФМЭ всего обнаружено 13 азотосодержащих соединений (таблица 26). Принадлежность некоторых ранее неизвестных соединений к числу продуктов трансформации НДМГ судили по результатам анализов незагрязненной торфяной почвы (раздел 3.5.2, таблица 27), отобранной вблизи районов падения. Было учтено, что данные фоновые образцы могли загрязниться малыми концентрациями продуктов трансформации НДМГ при транспортировке в лабораторию. При нахождении интересующего компонента в холостом образце торфяной почвы и в исследуемом образце сравнивались площади пиков. Если разность достигала нескольких порядков, соединение считали продуктом трансформации НДМГ.

Добавка гидроксида бария повлияла на чувствительность метода ТФМЭ-ГХ-МС/МС для анализа торфяной почвы, так по результатам анализа обнаружено 7 продуктов трансформации НДМГ, с добавкой воды – 10 (таблица 26). При анализе образцов без добавок обнаружено всего 4 соединения.

В ходе эксперимента опробовано экстракционное покрытие 65 мкм ПДМС/ДВБ при тех же параметрах экстракции (40°С и 60 мин). Данное волокно менее эффективно при экстракции продуктов трансформации НДМГ из торфяной почвы, так как было обнаружено всего 3 продукта (таблица 26).

Таким образом, решено использовать добавку гидроксида бария для анализа торфяной почвы, а также сосредоточиться на изучении летучих органических соединений фоновых образцов торфяной почвы и оптимизации параметров ПТФМЭ.

Таблица 26 – Идентифицированные продукты трансформации НДМГ в торфяной почве, отобранной с места падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон» (космодром Плесецк, Россия)

№	RT, мин	Соединение	CAS No.	Характерные *m/z*	Без добавок	$Ba(OH)_2$	$Ba(OH)_2$ + вода	*$Ba(OH)_2$
1	3,71	*N*-пентилидин-метанамин	10599-75-4	42 (100); 57 (79); 70 (20); 41 (15)			+	+
2	5,05	Дельта-1-пирролин	5724-81-2	67 (100); 39 (65); 41 (63); 40 (58)		+		
3	4,07	Диметилгидразон ацетальдегида	7422-90-4	86(100); 44(51); 42(48); 85(34)			+	
4	6,11	*N*-Гептилидин-метиламин	6898-71-1	57 (100); 42 (65); 70 (29); 27 (15)		+	+	
5	11,91	Пиридин	110-86-1	79 (100); 52 (56); 51 (22); 50 (13)				
6	13,79	2-Метил-пиридин	109-06-8	93 9100); 66 (52); 92 (29); 65 (21)		+	+	+
7	15,43	Диметиламиноацетонитрил	926-64-7	83(100); 84(59) 58(51); 42(51)	+	+	+	
8	15,65	2,6-Диметил-пиридин	108-48-5	107 (100); 106 (27); 66 (23); 39 (19)		+	+	+
9	15,91	1-Метил-*1H*-пиразол	930-36-9	82(100); 81(46); 54(22); 42(13)	+	+	+	
10	17,06	2,5-Диметил-*1H*-пиррол	625-84-3	94 (100); 95 (58); 80 (17); 93 (15)			+	
11	32,69	*1H*-Пиррол	109-97-7	67 (100); 39 (68); 41 (63); 40 (54)		+	+	
12	34,35	4,5-Диамино-2-гидроксипиримидин	23899-73-2	126 (100); 56 (32); 27 (23); 28 (19)	+			
13	57,78	1-Метил-2-амино-*1H*-имидазол	6646-51-1	97 (100); 96 (72); 42 (58); 55 (38)	+			
Примечание: * - ТФМЭ проведено с использованием волокна 65 мкм ПДМС/ДВБ (экстракция 60 мин при 40ºС, преинкубация 5 мин)								

3.5.2 Идентификация летучих продуктов трансформации НДМГ в торфяных почвах методом ПТФМЭ-ГХ-МС

Торфяная почва богата органическими соединениями, включая гуминовые кислоты, фульвокислоты, лигнин и другие. В состав гуминовых веществ почвы входят азотосодержащие соединение такие как пирролы, имидазолы, пиразолы, пиридины, пиримидины, пиразины, индолы, азотосодержащие производные бензола, алифатические амины, алкилнитрилы, терпены и др. [136], которые могут экстрагироваться экстракционным покрытием вместе с целевыми аналитами, создавая матричные помехи.

Полученные данные качественного анализа фоновых образцов торфяной почвы и сфагнума (болотное растение, мох, из которого образуется торф) с использованием ПТФМЭ-ГХ-МС согласуются с литературными [137] (таблица 27). Практически во всех фоновых образцах обнаружены индол, пиридин и его 4 производных, 1-метил-*1H*-пиррол, из которых наиболее интенсивный сигнал принадлежал индолу. Также идентифицированы 5 соединений, принадлежащих к классу алифатических аминов. Все обнаруженные соединения предположительно образуются в почве за счет деградации микроорганизмов, хитина и растений. Тем не менее известно, что пиразолы, пирролы, пиридины, имидазолы являются также основными продуктами трансформации НДМГ как в почве [32], так и в воде [138].

Таблица 27 – Летучие азотосодержащие соединения незагрязненных продуктами трансформации НДМГ торфяных почв и сфагнума методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

RT, мин	Соединение	CAS No.	Площадь пика, у.е., $x10^{-5}$				
			Сфагнум	Фон 1	Фон 2	Фон 3	Фон 4
1	2	3	4	5	6	7	8
1,7	*N*-Метиленэтанамин	43729-97-1	н/о	н/о	н/о	н/о	39,5
1,8	*N*-Бутилидинметанамин	6898-69-7	н/о	0,4	н/о	н/о	н/о
2,4	*N*-Пентилидинметанамин	10599-75-4	н/о	н/о	н/о	н/о	0,4
3,0	*N*-Гептилидинметанамин	6898-71-1	н/о	8,5	н/о	н/о	н/о
4,6	1-Пирролин	5724-81-2	н/о	4,3	н/о	н/о	н/о
5,7	Пропанитрил	107-12-0	н/о	н/о	н/о	н/о	0,9
9,4	1-Метил-*1H*-пиррол	96-54-8	0,4	17,9	27,5	н/о	23,1
11,8	Пиридин	110-86-1	5,2	30,4	18,7	н/о	17,4
13,0	Гептанитрил	629-08-3	н/о	н/о	н/о	н/о	2,9
13,6	2-Метилпиридин	109-06-8	2,1	13,6	н/о	н/о	14,5
13,8	Пиразин	290-37-9	н/о	н/о	н/о	н/о	4,7
18,4	3-Метилпиридин	108-99-6	н/о	8,9	н/о	н/о	н/о
20,6	Этилпиразин	13925-00-3	н/о	н/о	н/о	5,9	н/о
23,1	3-Этилпиридин	13925-00-3	2,9	9,8	н/о	н/о	19,4
29,0	2-Пропилпиридин	109-06-8	2,7	н/о	н/о	н/о	н/о
31,3	*N*-(Фенилметилен)-метанамин	622-29-7	н/о	49,3	н/о	н/о	66,2
32,4	(*1H*)-Пиррол	109-97-7	н/о	28,3	н/о	н/о	31,3
34,8	3-Метил-*1H*-пиррол	616-43-3	н/о	10,1	н/о	н/о	н/о

Продолжение таблицы 27

1	2	3	4	5	6	7	8
35,9	4,5-Дигидро-5,5-диметил-4-изопропилидин-*1H*-пиразол	106251-09-6	17,1	н/о	н/о	н/о	н/о
56,4	Бензозиол	95-16-9	н/о	н/о	10,7	н/о	4,6
79,9	Индол	120-72-9	75,9	н/о	27,9	54,7	155,7
Примечание: н/о – не обнаружены. Условия анализа: виалы 20 мл; масса сухого образца 0,5 г; добавка 3,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 100 мкл воды; ТФМЭ волокном 85 мкм Кар/ПДМС из газовой фазы над образцом в течение 30 мин при 80°С.							

3.5.3 Оптимизация параметров ПТМФЭ для идентификации продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве

Ранее установлено, что с возрастанием влажности и содержания органического вещества в почве эффективность ПТФМЭ снижается [76]. Торфяная болотная почва характеризуется высокими показателями влажности и сродством к исследуемым аналитам. Предыдущий эксперимент показал, что оптимальные параметры ТФМЭ для экстракции продуктов трансформации НДМГ из песка малоэффективны для анализа торфяной почвы с использованием ПТФМЭ (таблица 26).

Были испробованы различные комбинации времени и температуры ПТФМЭ (5, 15, 30 и 60 мин при 60, 80 и 100°С). Влияние температуры экстракции на количество идентифицированных продуктов трансформации НДМГ слабо выражено (рисунок 26). Наибольшее количество соединений (15) обнаружено при использовании ТФМЭ при 80ºС в течение 30 мин, наименьшее – при использовании ТФМЭ при 60ºС в течение 5 мин (рисунок 26).

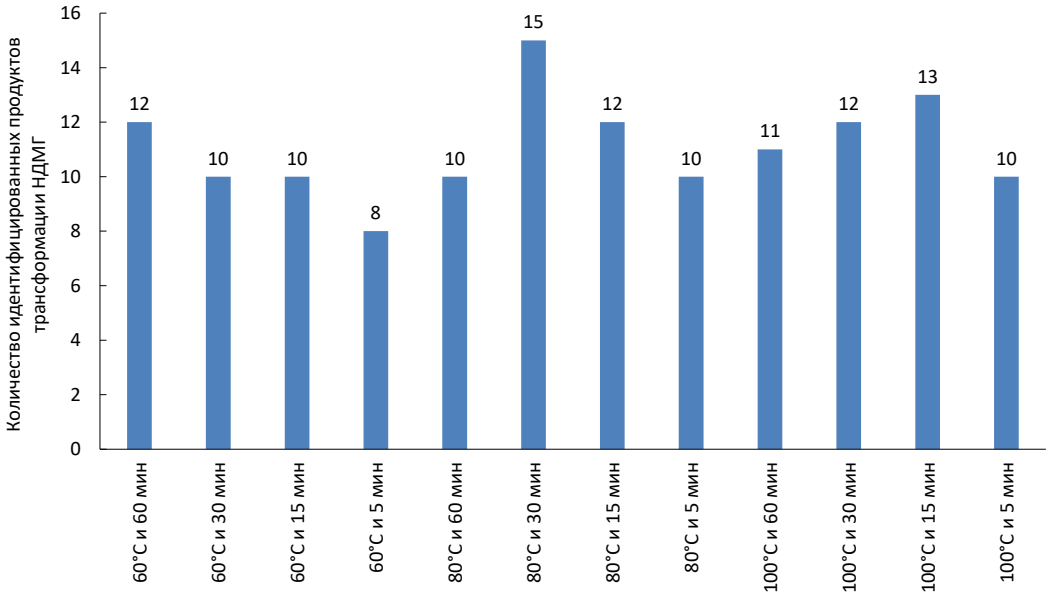


Рисунок 26 – Влияние температуры и времени экстракции на количество идентифицированных продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

С увеличением времени экстракции повышение температуры приводит к снижению откликов некоторых продуктов трансформации НДМГ из-за возможного химического взаимодействия в процессе экстракции (рисунок 27). Таким образом, принято решение оставить ранее оптимизированные для песчаных и суглинистых почв 40ºС и 60 мин для изучения процесса трансформации гептила в торфяной почве с использованием ПТФМЭ, так как нагрев почвы более 40°С малоэффективен и может привести к искаженным данным.

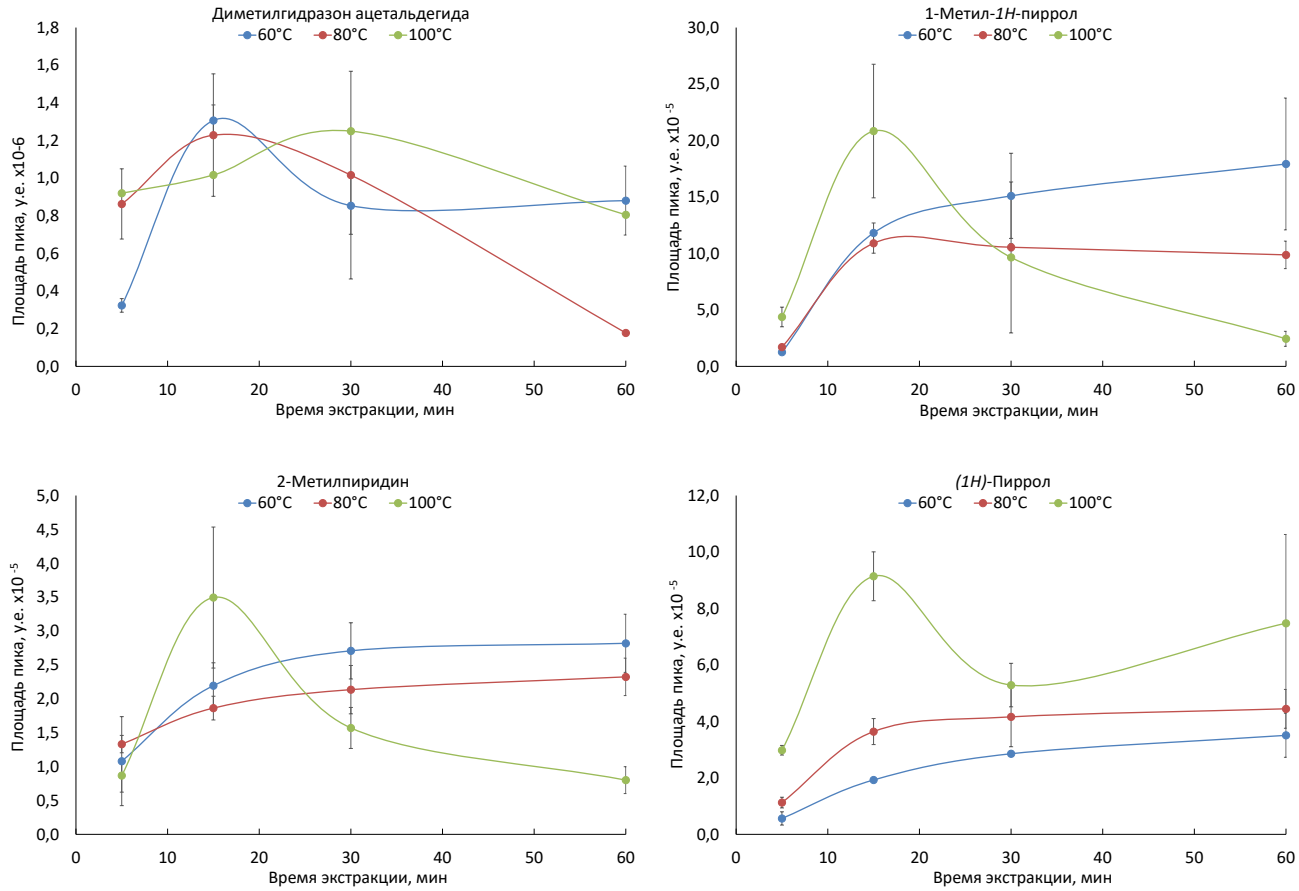


Рисунок 27 – Влияние температуры и времени ПТФМЭ продуктов трансформации НДМГ из торфяной почвы на их отклики

3.5.4 Влияние исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в почвах

НДМГ обладает высокой реакционной способностью и по своей природе является сильным восстановителем. Также НДМГ является слабым основанием, имеет *pK* 7,35. В общем представлении процесс трансформации НДМГ протекает в несколько последовательных этапов [26]. Первая стадия трансформации идет с образованием низкомолекулярных производных. Далее происходит химическое взаимодействие продуктов первого этапа трансформации с самим НДМГ. Конечная стадия трансформации представляет собой взаимодействие диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида, а также триметиламина с

низкомолекулярными производными НДМГ с образованием 1-метил-*1H*-1,2,4-триазола, 1-метил-*1H*-пиразола, диметиламиноацетонитрила.

НДМГ способен принимать участие в различных химических реакциях, поэтому процессы его трансформации в реальных объектах, как правило, протекают по весьма сложным механизмам. Установлено, что на ход трансформации НДМГ оказывают влияние химический состав матрицы, концентрации переходных металлов, концентрации кислорода и других окислителей. При воздействии слабых окислителей образуются соединения с большей молекулярной массой, содержащие азот в связанном состоянии, при термическом разложении НДМГ образуются в основном низкомолекулярные продукты. Целью данного этапа работы было установить влияние исходной концентрации НДМГ на процесс его трансформации в торфяной почве.

Большая часть соединений, обнаруженных ранее при трансформации НДМГ в лабораторных условиях, были найдены на местах пролива ракетного топлива [8].

По результатам качественного анализа модельной почвы, загрязненной НДМГ, методом ПТФМЭ-ГХ-МС обнаружено свыше 23 соединений (таблица 28). Во всех образцах почвы обнаружены диметилгидразон формальдегида, диметилацетонитрил, 1-метил-*1H*-пиразол, НДМА, ДМФА и МТА. В образцах почв, в которые вносили на 1,0 г влажной почвы 10 мкл НДМГ обнаружены пиразолы, имидазолы, тетразолы, триазины, ФДМГ, 2-фуральдегид диметилгидразона. В данной группе почв обнаружено большее количество конечных продуктов трансформации НДМГ, чем в группе почв с большей концентрацией введенного НДМГ. Во всех почвах последней группы при идентификации был обнаружен еще не полностью прореагировавший НДМГ, а также диметиламин, триметилгидразин, 2-этил-1,1-диметилгидразин, ТМТ и ДМГАА. На седьмой день загрязнения в почвах шел процесс окисления НДМГ кислородом воздуха с образованием диметиламина, по уравнению (9) [4]. В результате взаимодействия полученных продуктов реакции или их последующего окисления образовывались *N*-нитрозодиметиламин (10) и 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен (11).

$$(CH_3)_2N{-}NH_2 + O_2 \rightarrow (CH_3)_2NH + HNO_2 \quad (9)$$

$$(CH_3)_2NH + HNO_2 \rightarrow (CH_3)_2N{-}N{=}O + H_2O \quad (10)$$

$$2(CH_3)_2N{-}NH_2 + O_2 \rightarrow (CH_3)_2N{-}N{=}N{-}N(CH_3)_2 + 2H_2O \quad (11)$$

Таблица 28 – Результаты качественного анализа искусственно загрязненных НДМГ образцов торфяной почвы (Архангельская область, Россия) методом ПТФМЭ-ГХ-МС

Соединение	CAS No.	RT, мин	10 мкл НДМГ				50 мкл НДМГ			
			П1	П2	П3	П4	П1	П2	П3	П4
N,N-диметилметиламин	75-50-3	4,86					+	+	+	+
Триметилгидразин	1741-01-1	8,28					+	+	+	+
2-Этил-1,1-диметилидразин	29559-82-8	8,93					+	+	+	+
Диметилгидразон формальдегида	2035-89-4	10,88	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1-Диметилгидразин	57-14-7	11,57					+	+	+	+
Диметилгидразон ацетальдегида	7422-90-4	13,17		+	+		+	+	+	+
1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	6130-87-6	18,76			+		+	+	+	+
Пиразин	290-37-9	22,28			+	+				
Диметилацетонитрил	926-64-7	23,08	+	+	+	+	+	+	+	+
1-Метил-*1H*-пиразол	930-36-9	23,45	+	+	+	+	+	+	+	+
Метилпиразин	109-08-0	24,08	+	+	+	+				
1,3-Диметил-*1H*-пиразол	694-48-4	24,95	+	+	+	+				
N-Нитрозодиметиламин	62-75-9	25,65	+	+	+	+	+	+	+	+
N,N-Диметилформамид	68-12-2	26,15	+	+	+	+	+	+	+	+
1,4-Диметил-*1H*-пиразол	1072-68-0	26,73	+	+	+	+				
1,5-Димметил-*1H*-пиразол	694-31-5	27,72	+	+	+	+				
2-Метил-*2H*-тетразол	16681-78-0	28,06	+		+					
1,2,4-Триазин	290-38-0	31,65	+	+	+					
N-Метил-*N*-нитрометанамин	4164-28-7	32,14	+	+	+	+				
1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	6086-21-1	32,91	+	+	+	+	+	+	+	+
1-Формил-2,2-диметилгидразин	3298-49-5	34,68	+	+	+	+				
1-Метил-*1H*-имидазол	616-47-7	35,55			+	+				
2-Фуральдегид диметилгидразона	14064-21-2	37,73			+	+				

Примечание: ПТФМЭ волокном 85 мкм Car/ПДМС, преинкубация при 40°С 15 мин, ПТФМЭ при 40°С 15 мин; при ГХ колонка DB-WAXetr 60 м х 0,25 мм х 0,50 мкм, гелий 1 мл/мин, термостат колонок: 40°С (5 мин), нагрев 10°С/мин до 240°С (10 мин). Образцы: П1-4 (раздел 2.4.7.1).

3.5.5 Процесс трансформации НДМГ в торфяной почве

Для исследования процесса трансформации НДМГ использованы ранее оптимизированные параметры ПТФМЭ (40ºС и 60 мин). Для повышения эффективности экстракции в образцы вносили избыток $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (3:1). Полученные интенсивности пиков образовавшихся продуктов трансформации НДМГ сравнивались с данными анализа фонового образца торфяной почвы.

На следующий день после внесения НДМГ в торфяную почву произошло образование ряда производных диметилгидразона (рисунок 28), наиболее интенсивными из которых являлись диметилгидразоны этандиаля и формальдегида, однако по истечение 3-4-х дней эксперимента их интенсивности резко снизились. На 15-е сутки эксперимента площади пиков данных аналитов уменьшились в 4317 и 265 раз по сравнению с данными, полученными во 2-е сутки, соответственно. Для остальных производных диметилгидразона снижение отклика происходило постепенно, площади пиков уменьшились в 2-6 раз. На 15-е сутки наиболее превалирующими производными диметилгидразона являлись диметилгидразоны ацетальдегида, пентальдегида и бутаналя.

Высокое содержание производных диметилгидразона можно объяснить взаимодействием продуктов распада НДМГ с полисахаридами и почвенно-липидной составляющей, которая включает в себя алкены, алканы, пристены, жирные кислоты, кетоны и спирты [139].

Большинство найденных соединений отсутствовало в фоновом образце торфяной почвы (таблица 27). При анализе фонового образца высокой интенсивностью обладали *N*-пентилидинметанамин, пиридин и 3-метилпиридин, а также 1-метил-2-амино-*1H*-имидазол и индол. После введения НДМГ отклики данных соединений оставались равными откликам, полученным при анализе фонового образца. *N*-Фенилметиленметанамин также обнаружен в незагрязненной почве, однако отклик аналита после введения НДМГ увеличился в 6 раз.

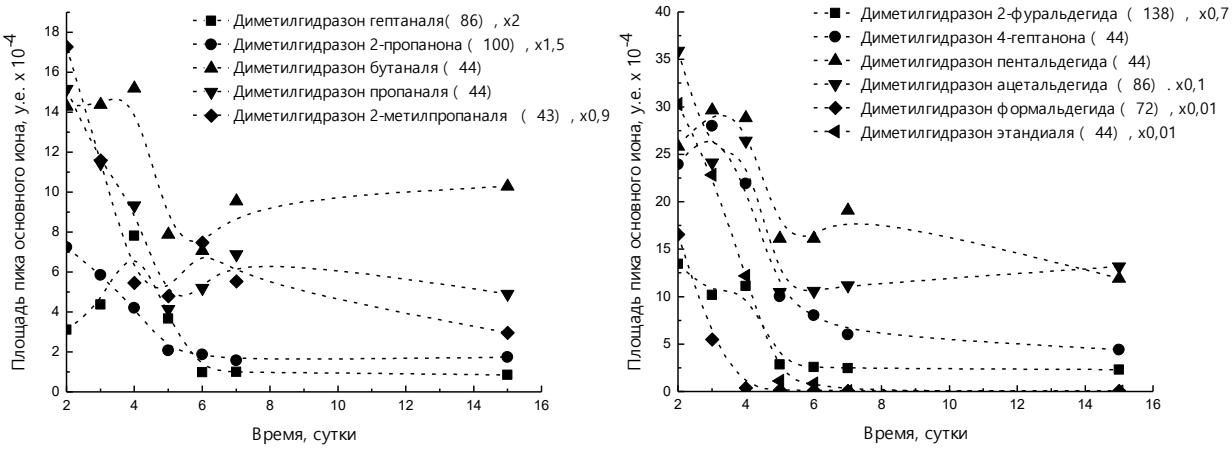


Рисунок 28 – Динамика отклика производных диметилгидразона из торфяной почвы при анализе методом ТФМЭ-ГХ-МС/МС

Помимо диметилгидразонов доминировали различные пирролы, пиразолы и имидазолы. 2,5-Диметил-*1H*-пиррол и 2,3,4,5-тетраметил-*1H*-пиррол обнаружены при анализе фонового образца, однако площади пиков данных аналитов, полученные при анализе на вторые сутки после введения НДМГ превышали фоновые в 4 и 25 раз, соответственно (рисунок 29).

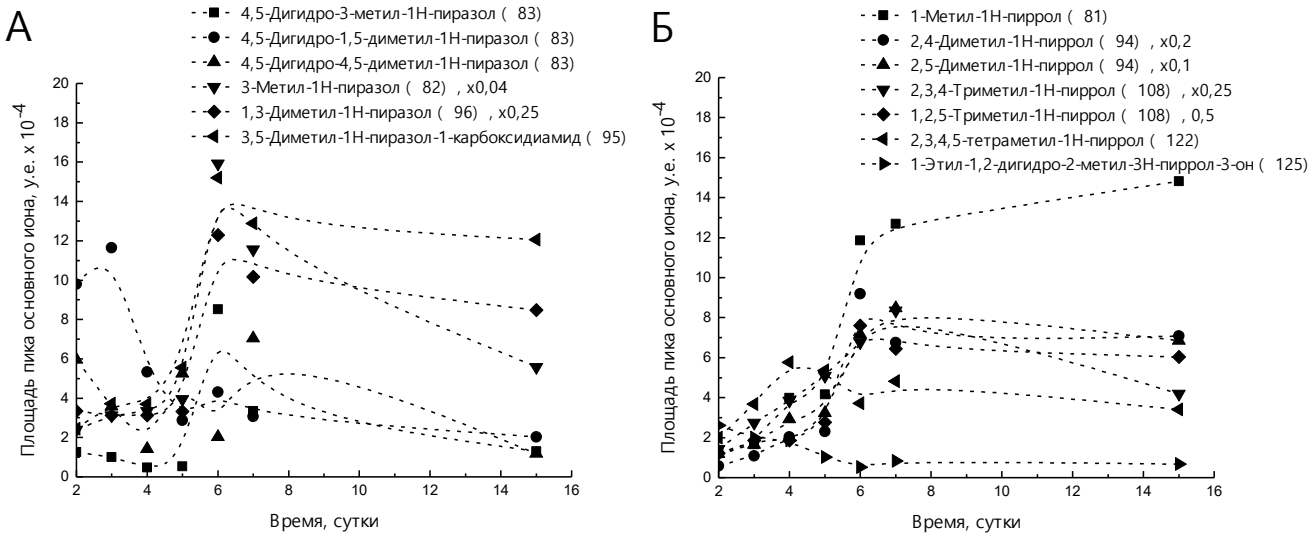


Рисунок 29 – Динамика отклика производных А) пиразола и Б) пиррола из торфяной почвы при анализе методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

Отклики таких соединений, как 1,1,2-триметилгидразина, метиламиноацетонитрила, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена, диметилцианамида, диметиламина, ДМААН и *N*-этилиден-*N'*-диметилгидразина на протяжении эксперимента постепенно снижались (рисунок 30). На 4, 15, 30 и 7-е сутки концентрации в почве 1,1,2-триметилгидразина, метиламиноацетонитрила, 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена и диметилцианамида, соответственно, становились ниже предела обнаружения метода. Полученные площади пиков диметиламина, ДМААН и *N*-этилиден-*N'*-диметилгидразина на 15-е сутки после введения НДМГ по сравнению со 2-ми уменьшились в 4, 9 и 1,5 раза, соответственно.

Отклики МТА, НДМА и 2-метил-*2H*-тетразола постепенно увеличивались после введения НДМГ. По сравнению со вторыми сутками на 15-е сутки полученные площади пиков возросли в 2, 3 и 5 раз, соответственно.

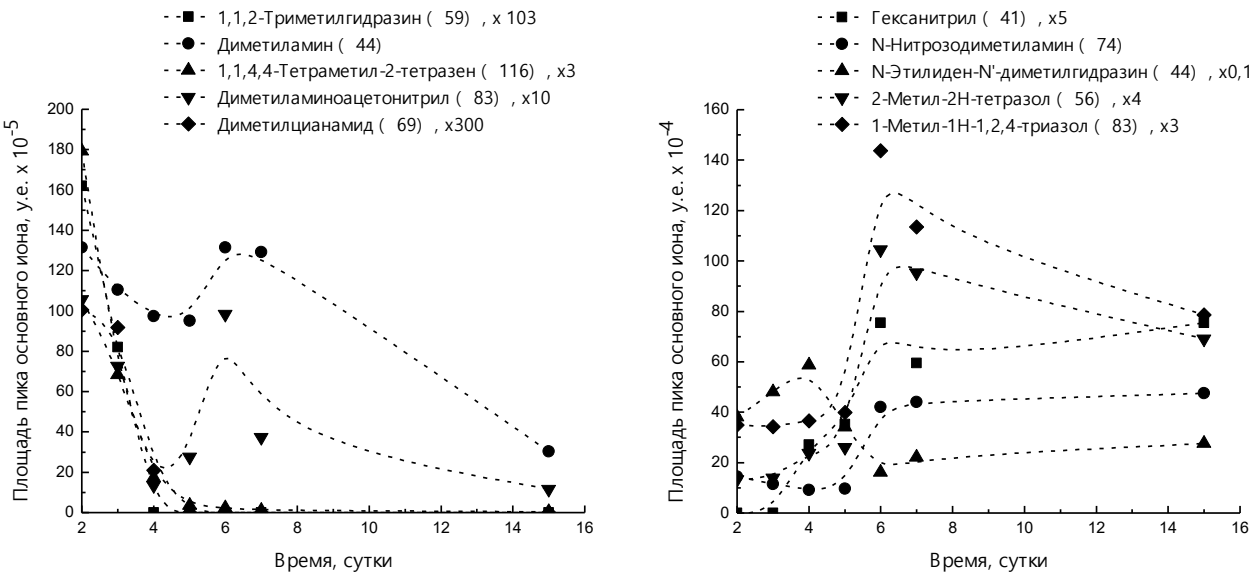


Рисунок 30 – Динамика отклика основных продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве при анализе методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС

В результате полученных данных, в торфяной почве, загрязненной НДМГ с использованием метода ПТФМЭ-ГХ-МС/МС обнаружено свыше 40 продуктов трансформации НДМГ (таблица 29). Установлено, что превалирующими продуктами трансформации НДМГ в торфяной почве являются производные диметилгидразона, пиразола, пиррола, а также диметиламин, МТА и НДМА. Торфяная почва является сложным объектом для анализа с использованием ПТФМЭ, так как имеет в своем составе множество летучих мешающих компонентов, таких как алканы, спирты, кетоны. Также установлено, что пиридин и его производные в достаточных количествах могут присутствовать в торфяной почве, не подверженной влиянию проливов НДМГ.

Таблица 29 – Летучие продукты трансформации НДМГ, идентифицированные в торфяной почве методом ТФМЭ-ГХ-МС/МС на 2, 3 , 4, 5, 6, 7, 15 и 30-е сутки после внесения НДМГ

RT, мин	Соединение	CAS No.	Основные ионы, m/z (относительная интенсивность, %)	Площадь пика, у.е. x 10^{-4}								
				Фон	2	3	4	5	6	7	15	30
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1,6	*N,N*-Диметилметанамин	00075-50-3	58 (100); 59 (68)	н/о	8,82	8,38	8,17	6,69	8,61	9,37	2,42	+
1,7	*N*-Метиленэтанамин	43729-97-1	42 (100); 57 (33)	н/о	7,94	7,58	6,23	6,34	11,30	3,83	3,99	+
2,4	1,1,2-Триметилгидразин	01741-01-1	59 (100); 74 (61)	н/о	1,62	0,82	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
2,9	Диметилгидразон формальдегида	02035-89-4	72 (100); 42 (98)	н/о	1655,03	550,78	39,87	14,35	12,11	9,63	6,26	+
3,1	Метиламиноацетонитрил	05616-32-0	69 (100); 42 (62)	н/о	4,34	1,51	0,50	0,41	0,75	0,59	н/о	н/о
3,2	Диметилгидразон-2-пропанон	13483-31-3	100 (100); 44 (67)	н/о	4,83	3,90	2,81	1,38	1,25	1,05	1,16	+
3,3	1-Диметиламино-2-пропанон	15364-56-4	58 (100); 42 (21)	н/о	4,56	4,88	1,36	1,36	3,00	0,99	0,50	+
3,6	*N*-Пентилидинметанамин	10599-75-4	42 (100); **57** (79)	2,5	1,28	1,72	1,42	2,00	6,64	3,28	2,61	+
4,0	Диметилгидразон ацетальдегида	07422-90-4	86 (100); 44(91)	н/о	358,91	241,40	264,39	104,95	105,96	111,75	131,69	+
5,1	*N*-Этилпентилидинметиламин	18641-74-2	70 (100); 85 (92)	н/о	0,31	0,58	0,81	1,16	2,12	1,48	0,74	+
5,6	Диметилгидразон пропаналя	07422-93-7	44 (100); 100 (72)	н/о	15,16	11,45	9,33	4,15	5,21	6,88	4,90	+
5,9	Диметилгидразон 2-метилпропаналя	13063-57-5	43 (100); 44 (95)	н/о	19,00	12,76	6,00	5,27	8,22	6,10	3,26	+
6,7	Диметиламин	00124-40-3	44 (100); 45 (63)	н/о	1315,49	1105,79	973,70	951,76	1315,58	1291,31	302,85	+
8,0	4,5-Дигидро-3-метил-*1H*-пиразол	01911-30-4	83 (100); 84 (87)	н/о	1,26	1,00	0,48	0,53	8,52	3,35	1,29	+
8,7	Диметилгидразон бутаналя	10424-98-3	44 (100); 85 (79)	н/о	14,29	14,38	15,21	7,89	7,08	9,55	10,29	+
8,9	1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	06130-87-6	116 (100); 43 (58)	н/о	597,37	227,82	57,31	11,88	7,73	3,17	1,42	н/о
9,8	1-Метил-*1H*-пиррол	00096-54-8	81 (100); 80 (73)	н/о	1,22	1,67	3,98	4,15	11,85	12,68	14,82	+
10,2	3-Метилдиоксопиперазин	-	85 (100); 44 (95)	н/о	15,33	17,67	21,99	10,19	12,51	13,31	18,78	+

Продолжение таблицы 29

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11,1	4,5-Дигидро-1,5-диметил-*1H*-пиразол	5775-96-2	83 (100); 42 (72)	н/о	9,79	11,64	5,33	2,87	4,31	3,07	2,03	+
12,0	Пиридин	110-86-1	79 (100); 52 (56)	9,80	5,19	5,99	5,54	6,08	16,35	14,41	14,20	+
12,4	*N*-Диметиламинометилен-*L*-аланин	-	99 (100); 44 (55)	н/о	6,87	5,87	9,56	4,77	3,50	2,33	5,15	+
13,4	2,4-Диметил-*1H*-пиррол	625-82-1	94 (100); 95 (65)	н/о	2,94	5,43	10,13	11,54	45,89	33,74	35,36	+
13,7	Диметилгидразон пентанальдегида	14090-57-4	44 (100); 86 (84)	н/о	77,54	89,01	86,51	48,44	48,41	57,26	35,74	+
14,5	4,5-Дигидро-4,5-диметил-*1H*-пиразол	28019-94-5	83 (100); 98 (47)	н/о	5,95	3,57	1,42	5,26	2,03	7,05	1,18	+
15,3	Диметиламиноацетонитрил	926-64-7	83 (100); 84 (56)	1,70	105,61	72,78	13,53	27,54	98,46	37,45	11,72	+
15,8	3-Метил-*1H*-пиразол	1453-58-3	82 (100); 81 (71)	н/о	59,80	78,33	83,36	98,90	398,07	288,98	139,78	+
16,8	2,5-Диметил-*1H*-пиррол	625-84-3	94 (100); 95 (58)	3,06	11,73	16,53	29,20	32,32	71,58	84,78	68,48	+
18,4	3-Метилпиридин	108-99-6	93 (100); 66 (39)	2,19	1,20	1,35	1,32	1,43	2,80	2,47	3,11	+
18,4	Гексанитрил	628-73-9	41 (100); 54 (82)	н/о	н/о	н/о	5,43	7,06	15,08	11,89	15,08	+
18,9	1,3-Диметил-*1H*-пиразол	694-48-4	96 (100); 95 (94)	н/о	13,35	12,49	12,53	13,31	49,14	40,70	33,89	+
19,8	*N*-Нитрозодиметиламин	62-75-9	74 (100); 42 (51)	н/о	14,48	11,50	9,10	9,71	42,07	44,11	47,55	+
19,5	*N*-Этилиден-*N'*-диметилгидразин	-	44 (100); 86 (65)	н/о	380,65	480,90	585,91	340,02	160,35	220,78	275,46	+
21,5	3,5-Диметил-*1H*-пиразол-1-карбоксидиамид	934-48-5	95 (100); 96 (93)	н/о	2,44	3,72	3,70	5,55	15,20	12,89	12,06	+
21,9	Диметилцианамид	1467-79-4	69 (100); 70 (56)	н/о	3,35	3,06	0,70	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
22,4	2,3,4-Триметил-*1H*-пиррол	3855-78-5	108 (100); 109 (64)	н/о	5,73	10,95	15,38	20,34	27,09	33,44	16,80	+
22,9	*N,N*-Диметил-1,3-пропандиамин	111-33-1	58 (100); 85 (60)	н/о	28,83	9,35	2,92	1,03	2,36	1,26	0,00	+
24,6	1,2,5-Триметил-*1H*-пиррол	930-87-0	108 (100); 109 (29)	н/о	2,44	3,72	3,70	5,55	15,20	12,89	12,06	+
25,3	2-Метил-*2H*-тетразол	16681-78-0	28 (100); 56 (48)	н/о	3,31	3,48	5,95	6,54	26,14	23,83	17,28	+

Продолжение таблицы 29

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
25,8	Диметилгидразон гептаналя	67660-53-1	86 (100); 44 (89)	н/о	45,20	65,40	97,23	55,48	11,37	17,90	27,00	+
28,9	Диметилгидразон гептаналя*	67660-53-1	86 (100); 44 (89)	н/о	1,85	2,85	3,82	2,31	0,52	0,58	1,06	+
30,0	2,3,4,5-тетраметил-*1H*-пиррол	1003-90-3	122 (100); 123 (58)	0,08	1,99	3,68	5,77	5,35	3,71	4,81	3,40	+
31,4	*N*-Фенилметиленметанамин	622-29-7	118 (100); 119 (53)	5,50	37,06	64,66	29,82	54,08	35,15	37,56	14,82	+
35,9	1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	6086-21-1	83 (100); 56 (40)	н/о	34,95	34,27	36,50	39,93	143,70	113,47	78,56	+
39,0	1-Этил-1,2-дигидро-2-метил-*3H*-пиррол-3-он	-	125 (100); 115 (93)	н/о	2,62	2,00	1,85	1,02	0,52	0,84	0,68	+
40,2	Диметилгидразон 4-гептанона	14090-58-5	44 (100); 45 (95)	н/о	3,63	3,69	2,33	2,32	1,41	1,56	1,40	+
47,4	Диметилгидразон 2-фуральдегида	14064-21-2	138 (100); 95 (31)	н/о	5,39	3,49	3,68	1,17	0,15	0,10	0,28	+
49,6	Диметилгидразон этандиаля	26757-28-8	44 (100); 42 (41)	н/о	651,33	493,01	280,76	28,56	0,00	0,00	1,09	+
57,5	1-Метил-2-амино-*1H*-имидазол	6646-51-1	97 (100); 96 (72)	6,88	8,96	5,88	5,28	4,25	2,52	0,46	6,88	+
80,0	*1H*-Индол	120-72-9	117 (100); 90 (37)	7,10	6,18	7,07	3,82	0,85	1,54	5,30	7,10	+

Примечание: н/о – не обнаружено; * – соединение имеет схожий масс-спектр, однако отличается время удерживания, необходима дополнительная идентификация. Условия анализа: виалы 20 мл; масса образца 1,0 г; добавка 3,0 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$; ПТФМЭ покрытием 85 мкм Кар/ПДМС в течение 40 мин при 60°С; программа десорбции: исходная температура 170°С (0,1 мин), затем нагрев со скоростью 5°С/с до 250°С (85 мин); криоловушка -80°С (5 мин), затем нагрев со скоростью 20°С/с до 200°С с последующей выдержкой до конца анализа.

3.5.6 Заключение по разделу

Таким образом, в данном разделе показано, что:

– добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ позволяет обнаруживать наибольшее количество продуктов трансформации НДМГ в почве при анализе методом ПТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме детектирования на третьем квадруполе;

– превалирующими продуктами трансформации НДМГ в торфяной почве являются диметилгидразоны, пиразолы, пирролы, а также диметиламин, МТА и НДМА;

– торфяная почва является сложным объектом для анализа с использованием ПТФМЭ, так как имеет в своем составе множество летучих мешающих компонентов, таких как алканы, спирты, кетоны;

– пиридины в достаточных количествах могут присутствовать в торфяной почве, не подверженной влиянию проливов НДМГ;

– использование нагрева торфяной почвы для повышения эффективности экстракции, а также ускорения процесса уравновешивания после внесения внутреннего стандарта в образец не рекомендуется, так как это может привести к искаженным данным (разложению нестабильных продуктов трансформации, разложению органического вещества почвы). Оптимальное время и температура ПТФМЭ продуктов трансформации НДМГ из торфяной почвы – 60 мин и 40ºС, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы сделаны следующие основные выводы:

Количественный анализ:

– МТА-*d3* позволяет эффективно контролировать матричный эффект для одновременного определения НДМА, ДМФА и МТА в почвах с низким содержанием органического вещества с использованием ПТФМЭ при 60°С в течение 15 мин. Для почв с высоким содержанием органического вещества необходимо построение отдельной калибровочной прямой, в особенности для аналитов с низким потенциалом протонирования.

– Подход, основанный на совмещении метода добавок и внутреннего стандарта обеспечивают точное одновременное определение НДМА, ДМФА, *N*-метилформамида, формамида, 3-метилпиридина, 1-метил-*1H*-имидазола и 3-метил-*1H*-пиразола в почве с использованием ПТФМЭ. Другие продукты трансформации могут быть количественно оценены с использованием метода добавок без учета откликов МТА-*d3*.

– Экстракция продуктов трансформации НДМГ из проб воды с использованием покрытия на основе 85 мкм Карбоксена/полидиметилсилоксана при 50ºС в течение 60 мин обеспечивает наилучшее сочетание чувствительности и правильности. Тандемное масс-спектрометрическое обнаружение с положительной химической ионизацией повышает правильность и селективность метода. Калибровка по внешнему стандарту обеспечивает приемлемую правильность и может быть использована для количественной оценки. Для лучшей правильности следует использовать калибровку методом добавок, которая, однако, усложняет анализ.

Полуколичественный анализ для оценки приблизительных концентраций:

– Реальные загрязненные пробы и экстракция растворителем могут быть использованы для калибровки подхода, основанного на ТФМЭ из газовой фазы над образцом. Соотношение откликов аналита и внутреннего стандарта должно использоваться в качестве аналитического сигнала для большей правильности калибровочных графиков и результатов анализа. Соединения, для которых стандарты недоступны, могут быть определены полуколичественно в образцах почвы с использованием графиков для аналитов со схожей химической структурой.

Качественный анализ торфяной почвы:

– Пиридины в достаточных количествах могут присутствовать в торфяной почве, не подверженной влиянию проливов НДМГ.

– Добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ позволяет обнаруживать наибольшее количество продуктов трансформации НДМГ в торфяной почве при анализе методом ТФМЭ-ГХ-МС/МС в режиме детектирования на третьем квадруполе.

– Использование нагрева торфяной почвы для повышения эффективности экстракции, а также ускорения процесса уравновешивания после внесения внутреннего стандарта в образец не рекомендуется, так как это может

привести к искаженным данным (разложению нестабильных продуктов трансформации, разложению органического вещества почвы). Оптимальное время и температура ПТФМЭ продуктов трансформации НДМГ из торфяной почвы – 60 мин и 40ºС.

– Превалирующими продуктами трансформации НДМГ в торфяной почве являются диметилгидразоны, пиразолы, пирролы, а также диметиламин, МТА и НДМА.

Разработанные методики имеют очевидные преимущества перед другими доступными методиками и могут быть рекомендованы для применения в программах экологического мониторинга деятельности космодрома Байконур и других космодромов по всему миру, использующих ракетное топливо на основе гидразина. Пределы обнаружения разработанных методик количественного анализа в основном находятся на уровне мкг/кг или мкг/л (ppb), что позволяет анализировать следовые концентрации загрязнителей. Полученные результаты также важны для теории ПТФМЭ, поскольку разработанные подходы могут быть использованы для определения других сложных аналитов в почве и воде.

Разработанные методики могут быть внедрены в лаборатории с функционирующей системой ГХ-МС и/или ГХ-МС/МС в научно-исследовательских целях. При наличии изотопномеченных внутренних стандартов точность методик может быть улучшена, а круг определяемых аналитов увеличен. В аттестованных по ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 лабораториях для внутреннего пользования предлагаемые методики могут быть взяты за основу для разработки стандартных операционных процедур с последующей внутрилабораторной валидацией.

На территории Республики Казахстан для анализа образцов с целью оценки их параметров с установленной точностью, либо для измерений, к которым установлены метрологические требования в перечнях измерений, относящихся к государственному регулированию, и нормативных правовых актах, методика должна быть аттестована в качестве методики выполнения измерений с последующей регистрацией в реестре государственной системы обеспечения единства измерений, согласно Приказу Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 27 декабря 2018 года № 932 «Об утверждении Правил разработки, метрологической аттестации, утверждения и регистрации в реестре государственной системы обеспечения единства измерений методик выполнения измерений и референтных методик выполнения измерений и оказания государственной услуги "Регистрация в реестре Государственной системы измерений Республики Казахстан методики выполнения измерений, разработанной и аттестованной в странах Содружества Независимых Государств"».

РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» требует подготовки ряда идентичных проб материала для использования в эксперименте. Почва, являясь гетерогенным объектом анализа не может обеспечить требуемую однородность, что является важным источником расхождений. Для оценки

точности (правильности и прецизионности) методики рекомендуется следовать ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы измерений».

Продукты трансформации НДМГ, вносимые в контрольные образцы, должны обладать химической стабильностью, а способы хранения и транспортировки образцов должны исключать нагрев, попадание солнечного света и испарение летучих аналитов для минимизации расхождений результатов измерений в межлабораторных исследованиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Environment and development Nexus in Kazakhstan. A series of UNDP publication in Kazakhstan, #UNDPKAZ 06. – Almaty: “LEM Printhouse”, 2004.

2 Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду / Под ред. В.В. Адушкина и С.И. Козлова. – М.: «Анкил», 2000. – 640 с.

3 Всемирная энциклопедия космонавтики / Под ред. Ю.Н. Коптева. – М.: «Военный парад», 2002. – 502 с.

4 Суйменбаев Б.Т., Максин Д.Г., Куликов С.А. Экологическая безопасность эксплуатации ракетно-космических комплексов. – М.: Изд-во МАИ, 1997. – С. 44.

5 Ворожейкин А.П., Касимов Н.С., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В. Эколого-гигиеническая ситуация в районах падения первой и второй ступени ракет-носителей на территории Республики Казахстан // Вестник КарГУ. Серия химическая. – 2001. – № 1(21). – С. 82-83.

6 Садовский А.П., Олькин С.Е., Рапута В.Ф., Зыков С.В., Резникова И.К. и др. Особенности поведения гептила в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 6.

7 Koroleva T. V., Semenkov I.N., Sharapova A. V., Krechetov P.P., Lednev S.A. Ecological consequences of space rocket accidents in Kazakhstan between 1999 and 2018 // Environmental Pollution. – 2021. – Vol. 268. – ID 115711.

8 Kenessov B.N., Koziel J. a., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 674, Is. 1. – P. 32–39.

9 Королева Т.В. Ландшафтно-геохимический анализ загрязнения несимметричным диметилгидразином районов падений первых ступеней космических ракет (Центральный Казахстан) // Автореф. дисс. на соискание уч. степени к.г.н. – Москва, 1995. – С. 22.

10 Nauryzbaev M.K., Batyrbekova S.Y., Tassibekov K.S., Kenessov B.N., Vorozheikin A., et al. Ecological problems of central asia resulting from space rocket debris // History and Society in Central and Inner Asia Toronto Studies in Central and Inner Asia, №7 Asian Institute, University of Toronto, Toronto. – 2005. – P. 327–349.

11 Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. – 1994. – № 9. – С. 110–120.

12 Батырбекова С.Е. Экологическое состояние территорий, подверженных негативному воздействию ракетно-космической деятельности космодрома «Байконур» // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Алматы, 2008. – С. 528.

13 Испытательные и ракетные полигоны // Окружающая среда и устойчивое развитие Казахстана. Сер. публикации ПРООН Казахстан. №UNDPKAZ 06. – Алматы, 2004. – С. 161–167.

14 Koroleva T.V., Krechetov P.P., Semenkov I.N., Sharapova A. V., Lednev S.A., et al. The environmental impact of space transport // Transportation Research Part D: Transport and Environment. –2018. – Vol. 58. – P. 54–69.

15 Lednev S.A., Koroleva T.V., Semenkov I.N., Klink G. V., Krechetov P.P., et al. The natural regeneration of desert ecosystem vegetation at the 2013 crash site of a Proton-M launch vehicle, Republic of Kazakhstan // Ecological Indicators. – 2019. – Vol. 101, Is. August 2018. – P. 603–613.

16 Ракета с тремя спутниками ГЛОНАСС взорвалась на старте. –BBC News, 2013. – URL: https://www.bbc.com/russian/russia/2013/07/130702_proton_glonass_downfall (доступно 16.07.2025).

17 Черноиванова А. «Протон-М» взорвался при запуске. – 2007. – URL: https://www.gazeta.ru/social/2007/09/06/2131513.shtml (доступно 16.07.2025).

18 Баймухамбетов К.К. Гигиеническая характеристика района падения второй ступени ракетоносителя «Протон-М» и здоровье проживающего населения // Наука и здравоохранение. – 2010. – № 6. – С. 84-86.

19 Отчет о научно-исследовательской работе «Оценка устойчивости природных экосистем, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности. Экспериментальные исследования по обоснованию предельно-допустимой концентрации токсичных компонентов ракетного топлива и продуктов их химической трансформации (часть 2). Инвент. номер: 0213РК00173, рег. номер: 0108РК00173. Республиканское государственное предприятие «Научно-исследовательский центр «Ғарыш-Экология» (РГП «НИЦ «Ғарыш-Экология»). Руководитель проекта: Жубатов Ж. – Алматы, 2012.

20 Казахстан и Россия договорились уменьшить количество пусков «Протона» с Байконура до 2016 г. – 2014. – URL: http://www.zakon.kz/4670335-kazakhstan-i-rossija-dogovorilis.html (доступно 16.07.2025).

21 Папок К.К., Семенидо Е.Г. Моторные, реактивные и ракетные топлива. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – С. 633.

22 Тасибеков Х.С., Оразбаев А.Е., Батырбекова С.Е., Абрамов А.С. Некоторые закономерности процесса деструкции несимметричного диметилгидразина в основных типах почв районов падения первых ступеней ракет-носителей “Протон” // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2005. – № 4. – С. 191-195.

23 Алимжанова М.Б., Досжан Г.Н., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Изучение процессов трансформации 1,1-диметилгидразина в воде в присутствии катионов железа (III), меди (II) и марганца (II) // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – № 2. – Р. 41-44.

24 Тасибеков Х.С. Закономерности миграции несимметричного диметилгидразина в почвах Центрального Казахстана // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Алматы, 2006.

25 Kosyakov D.S., Ul’yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N.V., et al. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel

1,1-dimethylhydrazine in water and soil // Chemosphere. – 2019. – Vol.228. – P.335-344.

26 Алимжанова М.Б. Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их определение хроматографическими методами: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Казахский национальный университет имени аль-Фараби. – Алматы, Казахстан, 2009.

27 Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // Chemosphere. – 2017. – Vol. 74. – P.66-75.

28 Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. – 2004. – №2. – P. 147-152.

29 Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2007. – Vol. 87, Is. 5. – P. 351-359.

30 Rodin I.A., Moskvin D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 82, Is. 6. – P. 911-915.

31 Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парофазного извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2008. – № 5. – С.48-53.

32 Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., et al. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of The Total Environment. – 2012. – Vol. 427-428. – P. 78-85.

33 Popov M.S., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V. Analysis of nitrogen-containing rocket fuel transformation products in loamy soil by thermal desorption gas chromatography-tandem mass spectrometry // Journal of Separation Science. - 2024. – Vol.47, Is. 16. – ID e2400383.

34 Torabi Angaji M., Ghiaee R. Decontamination of unsymmetrical dimethylhydrazine waste water by hydrodynamic cavitation-induced advanced Fenton process // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – Vol. 23. – P. 257-265.

35 Milyushkin A.L., Karnaeva A.E. Unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products: A review // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 891. – P. 164367.

36 U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for 1,1-Dimethylhydrazine. EPA/600/x-84/134. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Ci.

37 Toxicological Profile for Hydrazines // Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Department of Health and Human Services, Atlanta, U.S.: Public Health Service, 1997.

38 О токсичности гептила / Под ред. Ягужинского Л.С. – Москва, 2014.

39 Brubaker K.L., Stetter J.R., Demirgian J.C., Boparai A., Schneider J.F. Products of the neutralization of hydrazine fuels with hypochlorite // The 1985 JANNAF Safety and Environmental Protection Subcommittee Meeting. – Argonne, IL: Argonne National Laboratory, 1985.

40 Mitch W.A., Sharp J.O., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvarez-Cohen L., et al. N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review // Environ. Eng. Sci. – 2003. – Vol. 20, Is. 5. – P. 389–404.

41 Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 2 августа 2022 года № ҚР ДСМ-70 “Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах, на территориях промышленных организаций”. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 3 августа 2022 года № 29011.

42 Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. Наука. – Москва, 1974. – 416 с.

43 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products // Environ. Health Insights. – 2008. – Vol. 1. – P. 11–20.

44 Тулупов П.Е. Химические превращения диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов // Загрязнение атмосферы и почвы. – М.: Гидром, 1991. – Р. 87–101.

45 Буряк А.К., Глазунов М.П., Муратовская О.Б., Ульянов А.В., Чирков А.М. Определение производных гидразина и продуктов их трансформации в объектах минерального происхождения // Тезисы докладов международного симпозиума «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды». – Санкт-Петербург, 1994. – С. 132–133.

46 Голуб С.Л., Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Масс-спектрометрия при анализе несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации на поверхности природного минерала шунгита // II Всероссийская конференция “Аналитические приборы”. – Санкт-Петербург: КОРОНА принт, 2005. – С. 63–64.

47 Отчет о научно-исследовательской работе «Создание системы физико-химической диагностики содержания компонентов ракетного топлива и продуктов их превращения в объектах окружающей среды. Изучение физико-химических основ поведения компонентов жидкого ракетного топлива в различных объектах окружающей среды». Инвент. номер: 0206РК01079, рег. номер: 0105РК00166. Центр физ.-хим. метод. анализа при КазНУ. Руководитель проекта: М.К.Наурызбаев.

48 Carlsen L., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y. A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its transformation products. Multicriteria hazard ranking based on partial order methodologies // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2009. – Vol. 27. – P. 415–423.

49 Кушнева В.С., Горшкова Р.Б. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. – ИздАТ. Москва, 1999. – С. 195–202.

50 ГН. 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водоемных объектов хозяйственно-питьевого культурно-бытового водопользования. – Москва: Минздрав России, 2003.

51 ГН. 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих в атмосферном воздухе населенных мест. – М.: Российский регистр потенциально опасных химических и опасных веществ. – 129 с.

52 ГН. 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воздухе рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 125 с.

53 Ul'yanovskii N. V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., et al. Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // Science of the Total Environment. – 2020. – Vol. 726. – P. 138483.

54 Оразбаев А.Е., Тасибеков Х.С., Наймановаа Ж., Наурызбаев М.К. Численные расчет миграции 1-метил-1Н-1,2,4-триазола // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2008. – № 2. – С. 47–80.

55 Hu C., Zhang Y., Zhou Y., Liu Z., Feng X. Unsymmetrical dimethylhydrazine and related compounds in the environment: Recent updates on pretreatment, analysis, and removal techniques // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 432. – P. 128708.

56 Патент Российской Федерации № 2174553. Способ биодеструкции гептила – несимметричного диметилгидразина. Опубл. 10.10.2001.

57 РД 52.18.579-97 Методические указания. Концентрация несимметричного диметилгидразина в пробах поверхностной грунтовой, питьевой воды и почвы. Методика выполнения измерений методом хромато-масс-спектрометрии. – НПО «Тайфун», 1995.

58 Абилев М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердорфазной микроэкстракции с дериватизацией // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – № 3. – С. 91–102.

59 МВИ № 4-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации тетраметилтетразена в образцах вод методов ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. – М., 2002.

60 МВИ № 2-02. Методика выполнения измерений массовой доли тетраметилтетразена (ТМТ) в образцах почв методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. – М., 2009.

61 US EPA Method 521 (rev. 1.0). Determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column and solid phase extraction and capillary column gas chromatography. – Cincinnati, Ohio, USA, 2004.

62 МВИ № 3-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрозодиметиламина в образцах природных вод методом обращенно-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. – М., 2002.

63 Zhang G.Y., Peng P.T., Xu W.G., Liao Q.L. GC/MS determination of N-nitrosodimethylamine in waste water containing 1,1-dimethylhydrazine (in Chinese) // Phys. Test. Chem. Anal. – 2008. – Vol. 44. – P. 11–12.

64 Zhang J. Investigations into the occurrence, formation and fate of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Air and Water: A dissertation presented in partial fulfilment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy. Arizona State University, 2016.

65 Grebel J.E., Young C.C., Suffet I.H. (Mel). Solid-phase microextraction of N-nitrosamines // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1117, Is. 1. – P. 11–18.

66 Llop A., Borrull F., Pocurull E. Fully automated determination of N-nitrosamines in environmental waters by headspace solid-phase microextraction followed by GC-MS-MS // Journal of Separation Science. – 2010. – Vol. 33, Is. 23–24. – P. 3692–3700.

67 Кенесов Б.Н. Использование твердофазной микроэкстракции в качестве пробоподготовки для определения N-нитрозодиметиламина в воде, загрязненной в результате проливов гидразинового ракетного топлива // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2009. – № 2. – С. 92–97.

68 Orazbayeva D., Kenessov B., Psillakis E., Nassyrova D., Bektassov M. Determination of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction // Journal of Chromatography A. – 2018. – Vol. 1555. – P. 30–36.

69 Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Покрышкин С.А., Боголицын К.Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. – 2014. – Вып. 11. – С. 155–162.

70 Smolenkov A.D., Smirnov R.S., Rodin I.A., Tataurova O.G., Shpigun O.A. Effect of sample preparation conditions on the determination of the total concentrations of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils // Journal of Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 67, Is. 1. – P. 6–13.

71 МВИ № 1-02. Методика выполнения измерений массовой доли нитрозодиметиламина (НДМА) в образцах почв методом обращенно-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. – М.: 2002.

72 Kenessov B., Batyrbekova S., Nauryzbayev M., Bekbassov T., Alimzhanova M., Carlsen L. GC-MS Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils affected by rocket fuel spills in central Kazakhstan // Chromatographia. – 2008. – Vol. 67, Is. 5. – P. 421–424.

73 Smirnov R.S., Rodin I., Smolenkov A., Shpigun O.A. Determination of the products of the transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using chromatography/mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65, Is.12. – P. 1266–1272.

74 Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 95, Is. 14. – P. 1321–1337.

75 Zhubatov Z.K., Kenessov B., Bakaikina N., Bimaganbetova A.O., Akynbayev N., Bakhytkyzy I. Fast Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solvent extraction, isotope dilution and GC–MS // Chromatographia. – 2016. – Vol. 79, Is. 7–8. – P. 491–499.

76 Yegemova S., Bakaikina N., Kenessov B., Koziel J.A., Nauryzbayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography–mass spectrometry // Talanta. – 2015. – Vol. 143. – P. 226–233.

77 Кенесов Б.Н., Сайлаханулы Е., Мусрепов Б.А., Калдаров А.К. Определение 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2008. – № 2. – С. 184–190.

78 Rodin I.A., Anan'eva I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65, Is. 13. – P. 1405–1410.

79 Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 94, Is. 12. – P. 1254–1263.

80 Zhakupbekova A., Baimatova N., Psillakis E., Kenessov B. Quantification of trace transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in sand using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29, Is. 22. – P. 33645–33656.

81 Ергожин Е.Е., Соломин В.А., Ляпунов В.В., Цукерман В.Г. Патент № 8455 РК. Способ определения гидразина, 1,1-диметилгидразина и нитрозодиметиламина. Дата подачи заявки 19.02.1998 г. Бюллетень №12 от 17.12.2002.

82 Пономаренко С.А. Одновременное определение некоторых гидразинов и N-нитрозодиметиламина ион-парной хроматографией: диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.02 / Пономаренко Сергей Александрович; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Хим. фак.]. – Москва, 2009. – 153 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/254 – Москва, 2009. (с. 26)

83 Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., et al. Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using SPME and GC-MS // Chromatographia. – 2017. – Vol. 80, Is. 6. – P. 931–940.

84 Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // Talanta. – 2018. – Vol. 184. – P. 332–337.

85 Кенесов Б.Н. Система аналитического контроля объектов окружающей среды на местах проливов гидразиновых ракетных топлив // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – № 3. – С. 403-406.

86 Кенесов Б.Н., Бакайкина Н.В., Бимаганбетова А.О. Возможности по снижению пределов обнаружения методик определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. – № 4(80). – С. 50-58.

87 Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers // Analytical Chemistry. – 1990. – Vol. 62, Is. 19. – P. 2145–2148.

88 Spietelun A., Marcinkowski L., de la Guardia M., Namiesnik J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry // Journal of Chromatography A. – 2013. – Vol. 1321. – P. 1–13.

89 Zhang Z., Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction // Analytical Chemistry. – 1993. – Vol. 65, Is. 14. – P. 1843–1852.

90 Kenessov B., Derbissalin M., Koziel J.A., Kosyakov D.S. Modeling solid-phase microextraction of volatile organic compounds by porous coatings using finite element analysis // Anal. Chim. Acta. – 2019. – Vol. 1076. – P. 73–81.

91 Pawliszyn J. Handbook of Solid Phase Microextraction. – Elsevier, 2012.

92 Aulakh J.S., Malik A.K., Kaur V., Schmitt-Kopplin P. A review on solid phase micro extraction - High performance liquid chromatography (SPME-HPLC) analysis of pesticides // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2005. – Vol. 35, Is. 1. – P. 71–85.

93 De Pasquale C., Jones A., Charlton A., Alonzo G. Use of SPME extraction to determine organophosphorus pesticides adsorption phenomena in water and soil matrices // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 85, Is. 15. – P. 1101–1115.

94 Durovic R.D., Dordevic T.M., Đurović R.D., Đorđević T.M. Effects of soil composition on solid phase microextraction determination of triazine and organophosphorus pesticides // J. Environ. Sci. Heal. Part B. – 2012. – Vol. 47, Is. 9. – P. 851–857.

95 Doong R.A., Liao P.L. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 918, Is. 1. – P. 177–188.

96 Hernandez F. et al. Use of solid-phase microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 2313–2322.

97 Mohammadi A., Ameli A., Alizadeh N. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility

spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples // Talanta. – 2009. – Vol. 78, Is. 3. – P. 1107–1114.

98 Wang Y., Zhang J., Ding Y., Zhou J., Ni L., et al. Quantitative determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using solid-phase microextraction // J. Sep. Sci. – 2009. – Vol. 32, Is. 22. – P. 3951–3957.

99 Guo J., Jiang R., Pawliszyn J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrices using automated cold fiber headspace solid phase microextraction technique // J. Chromatogr. A. – 2013. – Vol. 1307. – P. 66–72.

100 Doong R., Chang S., Sun Y. Solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples // J. Chromatogr. Sci. – 2000. – Vol. 38, Is. 12. – P. 528–534.

101 Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M., Gonz V., Pino V., et al. Study of the interactions between phenolic compounds and micellar media using micellar solid-phase microextraction/gas chromatography // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1099, Is. 1–2. – P. 64–74.

102 Conder J.M., La Point T.W., Steevens J.A., Lotufo G.R. Recommendations for the assessment of TNT toxicity in sediment // Environ. Toxicol. Chem. – 2004. – Vol. 23, Is. 1. – P. 141–149.

103 Ezquerro Ó., Ortiz G., Pons B., Tena M.T. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1035, Is. 1. – P. 17–22.

104 Dungan R.S. Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) in Foundry molding sand // Analytical Letters. – 2005. – Vol. 38, Is. 14. – P. 2393–2405.

105 Baciocchi R., Attinà M., Lombardi G., Boni M.R., Rosaria M., et al. Fast determination of phenols in contaminated soils // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 911, Is. 1. – P. 135–141.

106 Durović R.D., Dorđević T.M., Santrić L.R., Gasić S.M., Ignjatović L.M. Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil // J. Environ. Sci. Health. B. – 2010. – Vol. 45, Is. 7. – P. 626–632.

107 Llompart M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // Talanta. – 1999. – Vol. 48, Is. 2. – P. 451–459.

108 Higashikawa F.S., Cayuela M.L., Roig A., Silva C.A., Sánchez-Monedero M.A. Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples // Chemosphere. – 2013. – Vol. 93, Is. 10. – P. 2311–2318.

109 Magdi Selim H. Transport & fate of chemicals in soils: Principles & applications. – CRC Press, 2014. (c. 31)

110 Kenessov B., Koziel J., Bakaikina N.V., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction // TrAC Trends Anal. Chem. – 2016. – Vol. 85. – P. 111–122.

111 Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. – Тула: Гриф и К, 2009.

112 World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. – World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, 2006.

113 Durovic R.D., Umiljendić J.S.G, Radmanovic S. et al. Solid phase microextraction as an efficient method for characterization of the interaction of pesticides with different soil types // J. Braz. Chem. Soc. – Vol. 21. – P. 985–994.

114 Zhakupbekova A., Baimatova N., Kenessov B. A critical review of vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction for environmental analysis // Trends Environ. Anal. Chem. – 2019. – Vol. 22. – P. e00065.

115 Beltran J., López F.J., Hernández F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 885. – P. 389–404.

116 Chang S.-M., Doong R.-A. Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction // Chemosphere. – 2006. – Vol. 62, Is. 11. – P. 1869–1878.

117 Zygmunt B., Namiesnik J. Solid-phase microextraction-gas chromatographic determination of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil // Fresenius. J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370, Is. 8. – P. 1096–1099.

118 Chalabiani A., Abbas Matin A., Farhadi K. Zeolite-SiC in PVC matrix as a new SPME fiber for gas chromatographic determination of BTEX in water and soil samples // J. Chinese Chem. Soc. – 2012. – Vol. 59, Is. 9. – P. 1080–1085.

119 Herbert P., Silva A.L., Joao M.J. et al. Determination of semi-volatile priority pollutants in landfill leachates and sediments using microwave-assisted headspace solid-phase microextraction // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 386, № 3. – P. 324–331.

120 Wei M., Jen J. Determination of chlorophenols in soil samples by microwave-assisted extraction coupled to headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–electron-capture detection // J. Chromatogr. A. – 2003. – Vol. 1012, № 2. – P. 111–118.

121 Wu S.-F., Ding W.-H. Fast determination of synthetic polycyclic musks in sewage sludge and sediments by microwave-assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2010. – Vol. 1217, Is. 17. – P. 2776–2781.

122 Boyaci E. et al. Sample preparation with solid phase microextraction and exhaustive extraction approaches: Comparison for challenging cases // Analytica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 873. – P. 14–30.

123 Yiantzi E., Kalogerakis N., Psillakis E. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples // Analytica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 890. – P. 108–116.

124 Psillakis E., Yiantzi E., Sanchez-Prado L., Kalogerakis N. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction: Improved extraction of semivolatiles by non-

equilibrium headspace sampling under reduced pressure conditions // Analytica Chimica Acta. – 2012. – Vol. 742. – P. 30–36.

125 Psillakis E., Yiantzi E., Kalogerakis N. Downsizing vacuum-assisted headspace solid phase microextraction // Journal of Chromatography A. – 2013. – Vol. 1300. – P. 119–126.

126 Ghiasvand A.R., Hajipour S., Heidari N. Cooling-assisted microextraction: Comparison of techniques and applications // TrAC Trends Anal. Chem. – 2016. – Vol. 77. – P. 54–65.

127 Yang L., Mester Z., Sturgeon R.E. Improvement in measurement precision with SPME by use of isotope dilution mass spectrometry and its application to the determination of tributyltin in sediment using SPME GC-ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – Vol. 17, № 8. – P. 944–949.

128 Peruga A., Beltran J., Lopez F., Hernandez F. Determination of methylisothiocyanate in soil and water by HS-SPME followed by GC-MS-MS with a triple quadrupole // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 406, Is. 22. – P. 5271–5282.

129 Atkinson M.R., Polya J.B. Triazoles. Part II. N-Substitution of Some 1,2,4-Triazoles // Journal of the Chemical Society. – 1954. – Vol. 1. – P. 141–145.

130 Publication A. 1,2,4-Triazole // Organic Syntheses. – 1960. – Vol. 40, Is. September. – P. 99.

131 US EPA. [2025]. Estimation Programs Interface SuiteTM for Microsoft® Windows, v 4.11]. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

132 Химическая реферативная служба (англ. Chemical Abstracts Service, CAS) – 2025. URL: https://www.cas.org/ (доступно 16.07.2025).

133 Burns D.T., Danzer K., Townshend A. Use of the term "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures (IUPAC Recommendations 2002) // Pure and Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 74, Is. 11. – P. 2201-2205.

134 Orazbayeva D., Kenessov B., Koziel J.A. et al. Quantification of BTEX in Soil by Headspace SPME–GC–MS using combined standard addition and internal standard calibration // Chromatographia. – 2017. – Vol. 80, Is. 8. – P. 1249–1256.

135 Charrois J.W.A., Arend M.W., Froese K.L., Hrudey S.E. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization // Environmental Science and Technology. – 2004. – Vol. 38, Is. 18. – P. 4835–4841.

136 Schulten R., Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review // Agriculture. – 1998. – Vol. 26, Is. 1. – P. 1–15.

137 Schulten H.R., Sorge-Lewin C., Schnitzer M. Structure of “unknown” soil nitrogen investigated by analytical pyrolysis // Biology and Fertility of Soils. – 1997. – Vol. 24, Is. 3. – P. 249–254.

138 Abilev M., Kenessov B., Batyrbekova S., Grotenhuis T. Chemical oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products in water // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2015. – № 1. – P. 20–29.

139 Vancampenhout K., Wouters K., De Vos B. et al. Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions - A pyrolysis-GC/MS study // Soil Biology and Biochemistry. – 2009. – Vol. 41, Is. 3. – P. 568–579.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

К литературному обзору

Таблица А1 – Токсикологические свойства некоторых продуктов трансформации НДМГ

Продукт трансформации НДМГ	CAS No.	Экспериментальные[1]		Предсказанные[2]	
		Организм	$ЛД_{50}$ (перорально), мг/кг	$ЛД_{50}$ (перорально), мг/кг	Класс токсичности (от 1 до 6)
1,1,4,4-Тетраметилтетразен	6130-87-6	Мышь	1500	1500	4
Пиридин	110-86-1	Крыса	866	1500	4
Пиразин	290-37-9	Мышь	>2000	1020	4
Диметиламиноацетонитрил	926-64-7	Крыса	50	50	2
1-Метил-*1H*-пиразол	930-36-9	н/д	н/д	310	4
N-Нитрозодиметиламин	62-75-9	Мышь	20	26	2
N,N-Диметилформамид	68-12-2	Мышь	3950	2000	4
1-Метил-*1H*-1,2,4-триазол	6086-21-1	Крыса	1015	1350	4
N-Метилформамид	123-39-7	Мышь	2300	2000	4
1-Формил-2,2-диметилгидразин	3298-49-5	Мышь	239	118	3
1-Метил-*1H*-имидазол	616-47-7	Мышь	1400	1400	4
Формамид	75-12-7	Крыса	5325	2450	5
Диметилгидразон 2-фуральдегида	14064-21-2	н/д	н/д	172	3
1H-Пиразол	288-13-1	Крыса	1010	409	4
3-Метил-*1H*-пиразол	1453-58-3	Крыса	710	240	3
3,5-Диметил-*1H*-пиразол	67-51-6	Мышь	409	1060	4
2,5-Диметилпиразин	123-32-0	Крыса	1020	1020	4
2,6-Диметилпиразин	108-50-9	Крыса	880	880	4
2,3-Диметилпиразин	5910-89-4	Крыса	613	613	4
2,3,5-Триметилпиразин	14667-55-1	Крыса	806	806	4
1H-1,2,4-Триазол	288-88-0	Кролик	1600	1350	4
2-Метилпиразин	109-08-0	Крыса	1800	1800	4
3-Метилпиридин	108-99-6	Крыса	400	400	4
2-Этил-*1H*-имидазол	1072-62-4	Крыса	1500	600	4
1H-Имидазол	288-32-4	Крыса	220	220	3

Примечание: [1] – Полулетальная доза ($ЛД_{50}$) вещества, установленная экспериментально [найдены в базе данных химических соединений и смесей PubChem]. [2] – $ЛД_{50}$ вещества, принятого грызунами, рассчитанная с использованием модели ProTox 3.0 [Drwal M.N., Banerjee P., Dunkel M., et al. ProTox: a web server for the in silico prediction of rodent oral toxicity // Nucleic Acids Res. – 2014. – Is.42(Web Server issue):W53-8. DOI: 10.1093/nar/gku401].
н/д – нет данных.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

К результатам и обсуждению

Таблица Б1 – Параметры градуировочных прямых, полученных при использовании метода внутреннего стандарта и использованных для расчета концентраций продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы

Соединение	Диапазон концентраций, мг/л	Коэффициент детерминации (R^2)	Стандартная ошибка R^2	Тангенс угла наклона	Стандартная ошибка тангенса угла наклона
МТА	0,11-11,20	0,9999	0,0283	1,115	0,005
НДМА	0,19-19,20	0,9999	0,0441	0,945	0,004
ФДМГ	0,18-18,20	0,9999	0,0270	0,744	0,003
ДМФА	0,10-9,50	0,9990	0,0640	0,930	0,013
ДМААН	0,17-17,00	0,9998	0,0669	1,131	0,008

Таблица Б2 – Концентрации НДМА в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	0,77	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	1,10	0,76	0,58	0,81	0,42	0,82
2	1,46	1,73	2,0	2,0	2,3	1,26
	1,44	1,70	1,91	2,6	2,1	1,26
3	1,33	3,1	1,41	3,3	1,69	1,56
	1,18	2,9	2,2	3,3	2,9	1,30
4	1,58	1,51	2,1	2,1	2,1	1,03
	1,73	1,57	1,75	2,1	2,1	1,03
5	1,39	3,4	2,5	3,2	2,9	1,19
	1,40	1,87	2,3	2,8	1,81	1,19
6	6,5	10,3	12,3	14,7	13,7	6,3
	6,3	11,1	11,0	18,8	13,5	3,7
7	8,5	12,4	13,0	11,0	9,1	2,9
	7,5	11,5	11,2	11,8	10,8	3,5
8	0,72	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	0,77	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
9	25	22	22	22	23	26
	21	22	21	20	22	22
10	24	21	22	20	19,2	23
	20	21	20	19,2	20	24
Примечание: <ПКО – ниже предела определения методики.						

Таблица Б3 – Концентрации ДМФА в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	21	42	45	55	48	24
	26	45	44	50	42	26
2	4,7	11,9	12,0	20	13,4	4,5
	4,6	12,1	11,2	14,7	12,3	6,1
3	4,4	13,2	10,5	15,3	14,8	4,0
	3,8	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
4	4,9	8,8	10,1	11,9	11,5	5,2
	3,7	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
5	4,2	12,4	11,3	14,2	18,2	3,3
	4,2	7,9	10,7	14,1	20,2	4,1
6	8,2	11,1	12,3	15,0	13,3	7,0
	7,9	11,5	11,9	16,8	13,5	4,6
7	8,9	16,9	15,9	18,2	14,4	5,8
	9,2	15,9	14,7	18,7	16,1	5,5
8	189	240	260	270	240	171
	176	240	250	240	230	135
9	580	520	510	530	550	560
	490	520	510	500	520	500
10	470	430	430	420	390	450
	370	430	420	410	410	450
Примечание: <ПКО – ниже предела определения методики.						

Таблица Б4 – Концентрации МТА в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	51	61	65	64	67	44
	65	69	70	60	58	48
2	44	55	56	58	63	38
	42	56	54	59	63	39
3	49	56	57	61	66	38
	44	55	56	63	74	38
4	54	59	73	68	81	47
	50	64	63	75	90	45
5	50	63	63	69	71	42
	50	58	62	68	74	42
6	9,5	12,2	12,4	13,0	13,1	7,2
	11,3	12,6	12,5	13,2	13,4	7,1
7	14,1	18,0	17,9	18,9	18,4	10,8
	14,2	18,2	17,7	19,0	19,4	10,8
8	310	290	300	300	300	230
	290	300	310	290	300	220
9	590	550	530	550	560	590
	510	530	530	560	550	540
10	450	420	430	410	380	450
	350	420	430	390	400	440

Таблица Б5 – Концентрации ДМТА в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	14,6	9,3	10,9	13,9	15,2	14,7
	18,9	10,9	15,2	13,3	12,3	17,4
2	5,5	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	5,8	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
3	2,5	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	4,1	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
4	3,9	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	4,4	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
5	2,2	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	2,3	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
6	3,8	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	5,2	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
7	3,3	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	3,9	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
8	96	104	105	111	111	69
	89	105	109	109	113	80
9	250	230	220	230	230	240
	210	230	230	220	230	220
10	166	152	156	159,3	1412	171
	128	152	156	149,5	154	163
Примечание: <ПКО – ниже предела определения методики.						

Таблица Б6 – Концентрации ФДМГ в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	7,1	1,23	1,71	2,8	2,7	4,3
	6,9	1,62	3,2	2,6	2,2	4,8
2	21	6,1	5,2	7,4	6,1	33
	20	6,5	5,1	7,6	5,8	16,8
3	19,6	4,6	7,6	9,5	13,3	29
	23	5,6	6,2	8,8	2,9	37
4	28	5,4	5,2	7,6	4,1	23
	19,2	6,8	5,1	8,2	10,0	27
5	18,8	3,8	7,7	7,1	2,4	21
	19,1	4,5	5,5	6,8	1,34	15,1
6	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
7	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО	< ПКО
8	137	156	156	163	162	105
	125	168	160	161	162	230
9	152	190	191	188	199	188
	132	190	190	192	191	164
10	144	96	95	96	89	101
	165	96	99	91	92	85
Примечание: < ПКО – ниже предела определения методики.						

Таблица Б7 – Концентрации ДМААН в образцах почвы, найденные с использованием экстракции растворителем и ПТФМЭ с использованием внутреннего стандарта МТА-*d3* в двух параллелях

№	Найденная концентрация в почве, мг/кг					
	Экстракция растворите-лем	ПТФМЭ при разных температурах и времени				
		40°С 5 мин	60°С 1 мин	60°С 5 мин	80°С 1 мин	80°С 5 мин + 5 мл воды
1	9,7	12,5	12,6	21	12,6	2,4
	12,0	15,1	12,0	19,7	11,4	3,0
2	4,3	9,8	6,9	16,9	5,7	1,35
	4,7	10,0	7,1	16,0	4,9	1,35
3	2,1	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	1,83	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
4	3,8	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	2,9	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
5	1,97	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	2,1	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
6	1,98	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
	3,0	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО	<ПКО
7	1,56	0,0164	0,025	0,062	0,047	0,026
	2,2	0,0123	0,035	0,057	0,069	0,107
8	9,9	5,5	6,9	7,3	11,6	11,2
	9,4	5,8	8,6	5,5	8,8	7,3
9	31	27	28	27	31	38
	27	27	29	24	27	28
10	23	21	20	16,7	19,1	21
	16,6	21	20	16,2	19,4	20
Примечание: < ПКО – ниже предела определения методики.						

ПРИЛОЖЕНИЕ В

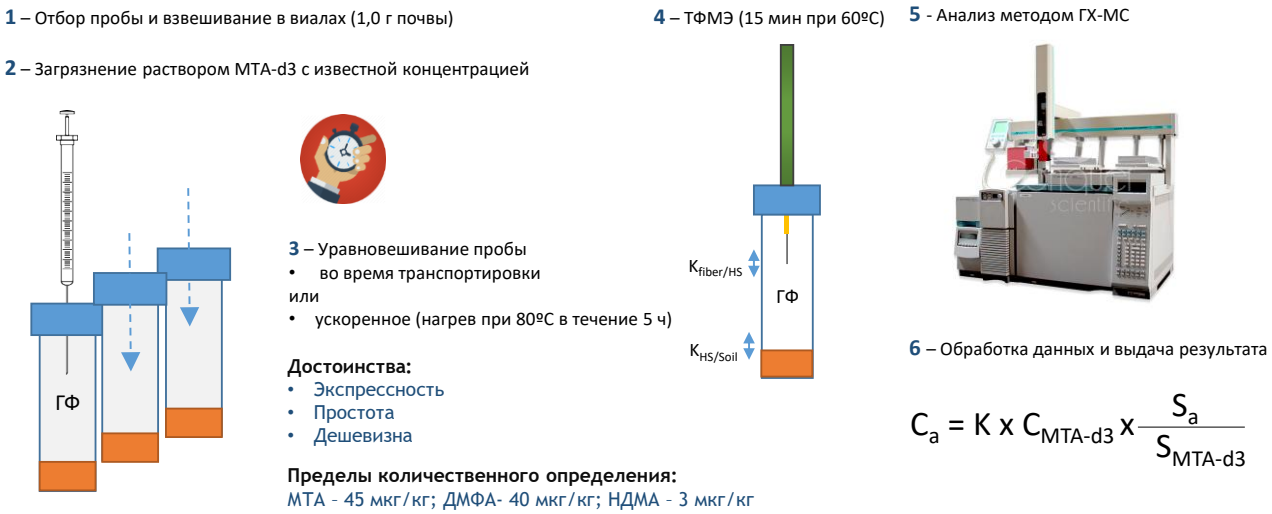


Рисунок В1 – Схема пробоподготовки и анализа образцов почвы с использованием разработанной методики на основе ПТФМЭ-ГХ-МС для одновременного определения МТА, ДМФА и НДМА

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Разрешение держателя лицензионных прав на использование фотографии в диссертации (рисунок 2(а) настоящей диссертации)

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Mar 05, 2025

This Agreement between Nadezhda Bakaikina ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5977550797501
License date	Feb 28, 2025
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Analytica Chimica Acta
Licensed Content Title	Modeling solid-phase microextraction of volatile organic compounds by porous coatings using finite element analysis
Licensed Content Author	Bulat Kenessov,Miras Derbissalin,Jacek A. Koziel,Dmitry S. Kosyakov
Licensed Content Date	Oct 17, 2019
Licensed Content Volume	1076
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	73
End Page	81
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Title of new work	Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции
Institution name	Al-Farabi Kazakh National University
Expected presentation date	Mar 2025
Portions	Figure 5
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Nadezhda Bakaikina
Requestor Location	Miss. Nadezhda Bakaikina Gagarina ave. 50 Almaty, A05A3D8 Kazakhstan
Order reference number	101
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	**0.00 USD**
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms